M. med. 61 m/1

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

<36618195960014 S

<36618195960014

Bayer. Staatsbibliothek

Handwörterbuch
der
praktiſchen Apothekerkunst.

Erſter Band
A. bis I.

R

180 a G

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Handwörterbuch

der praktiſchen

Apothekerkunſt

von

Wilhelm Ludwig Bachmann.

Mit einer Vorrede

von

Dr. Johann Andreas Buchner

in München.

R

Erſter Band.

Nürnberg,
bei Johann Leonhard Schrag.

1837.

148 . D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Den

ausgezeichneten Chemikern

Herrn Hofrath und Profeſſor

Dr. Andreas Buchner sen.

in München

und

Herrn Apotheker

Jakob Bernhard Trautwein

in Nürnberg

aus reiner

Liebe, Freundſchaft und Verehrung

gewidmet

von

dem Verfaſſer.

Vorrede.

Wenn ein Gelehrter ſein erſtes Buch durch eine Vorrede von einem alten bekannten Schriftſteller in's Publikum einführen läßt, ſo iſt dieß, wie wenn ein neues Mitglied einer Geſellſchaft von einem alten eingeführt und derſelben präſentirt wird, ganz der Sitte und dem Anſtande angemeſſen. Daher ergreife ich mit beſonderem Vergnügen die Feder, um dem Wunſche meines Freundes entſprechend dieſes Handwörterbuch der praktiſchen Apothekerkunſt mit einer Vorrede zu begleiten; obgleich es dieſer Förmlichkeit eigentlich gar nicht bedurft hätte, weil der Name des Verfaſſers in der pharmaceutiſchen Welt ſchon ſeit langer Zeit vortheilhaft bekannt iſt, z. B. durch ſeine Arbeit über die Canthariden in Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phyſ. (Bd. IV. S. 198) und durch manche andere Leiſtungen, beſonders durch ſeine Verdienſte als ausgezeichneter Lehrer der praktiſchen Apothekerkunſt, indem mehrere wackere Pharmaceuten ihre gründliche und vielſeitige Ausbildung Ihm verdanken. Dieſe anerkannte Meiſterſchaft im Lehramte der praktiſchen Pharmacie war es auch, welche mich vor acht Jahren bewog, meinen älteſten Sohn dem Verfaſſer dieſes Handbuches in die pharmaceutiſche Lehre anzuvertrauen, und welche mich noch gegenwärtig wünſchen läßt, demſelben Lehrer auch meinen jüngſten Sohn anvertrauen zu dürfen, nachdem mein älterer Sohn durch den trefflichen Unterricht und das nachahmungswürdige Beiſpiel ſeines Lehrers ſo gut ausgebildet wurde und einen ſo gediegenen Charakter entwickelt hat, daß ich in jeder Beziehung zufrieden zu ſeyn Urſache habe, und mit ihm ſeinem geliebten Lehrer ſtets dankbar verbunden bleiben werde.

Wenn ich mit dieſem öffentlichen Bekenntniſſe vielleicht der Beſcheidenheit meines Freundes etwas zu nahe getreten bin, ſo möge er mir's

verzeihen, es geſchah nur, um damit zu ſagen, daß ich einen ſehr würdigen Gelehrten in den Kreis pharmaceutiſcher Schriftſteller hiemit einzuführen die Überzeugung habe.

Es iſt übrigens in jeder Hinſicht ſehr erfreulich, in dieſem Kreiſe von gelehrten aber meiſtens noch jüngern Schriftſtellern mitunter einen alten vielerfahrnen und gediegenen Praktiker auftreten zu ſehen, beſonders jetzt, wo die Pharmacie in die Irrgänge gelehrter Subtilitäten hineingezogen zu werden, mehr als jemals der Gefahr ausgeſetzt iſt, und allerdings der kräftigen Hand eines vielerfahrenen Praktikers bedarf, um in guter Haltung auf dem rechten Wege fortgeleitet zu werden.

Bei näherer Prüfung und Vergleichung dieſes Handwörterbuchs wird der unbefangene Kenner mit Vergnügen bemerken, daß der Verf. großentheils aus dem reichen Schatze der eigenen mehr als dreißigjährigen vielſeitigen Erfahrung geſchöpft und in dieſem Werke all dasjenige niedergelegt hat, was ſeinen mündlichen und praktiſchen Unterricht bisher ſo ungemein anziehend und lehrreich gemacht hat. Der Kenner wird aber auch zugleich finden, daß eine ausgebreitete Beleſenheit bis auf die neueſten Tage mit der eigenen Erfahrung gepaaret und verflochten iſt, und daß die Theorie keineswegs vernachläßiget wurde (man vergleiche z. B. nur den Artikel Aether), daß ſie aber ſtets nur jene untergeordnete Stellung erhielt, welche ihr in einem praktiſchen Handwörterbuche geziemt. Beifall wird das Handwörterbuch hoffentlich auch ganz beſonders wegen ſeiner Bündigkeit und Deutlichkeit, womit es verfaßt iſt, finden. Dieſe Vorzüge in Verbindung mit der Schönheit der Auflage, womit es von Seiten der Verlagshandlung ausgeſtattet wurde, berechtigen zur Hoffnung, daß dieſes Werk im pharmaceutiſchen Publikum eine gute Aufnahme finden und in vielen Apotheken fleißig benützt werden wird.

Da aber kein menſchliches Werk ganz vollkommen ſeyn kann, ſo wird der ſtrenge Kritiker auch in dieſem Manches zu tadeln finden; er wird hin und wieder ſeine eigenen Erfahrungen und Anſichten vermiſſen;

es wird ihm vielleicht anſtößig erſcheinen, daß die Salze nicht den Salzbaſen, ſondern den Säuren und Salzbildnern untergeordnet wurden, indem man doch z. B. Kali aceticum, K. nitricum, K. sulphuricum etc. im Buchſtaben K. aber nicht unter A. bei Acidum ſuchen wird. Dieſen letztern Tadel wäre ich ſelbſt geneigt zu unterzeichnen, wenn nicht durch ein gutes Regiſter am Schluſſe des Werkes das Aufſuchen erleichtert würde, und wenn es überhaupt nur einigermaßen ſchwierig wäre, ſogleich zu finden, daß jedes Salz ſeinem elektronegativen Beſtandtheile untergeordnet iſt. Dieſes zugegeben wird der Kritiker die Columnen-Titel tadeln, weil ſie nicht in der Ordnung des Alphabets fortlaufen. Dieſer Tadel trifft aber, eben ſo wie Druckfehler, welche hin und wieder auffallen, bei der großen Entfernung des Druckortes von dem Wohnorte des Verfaſſers eigentlich nur den Setzer und Corrector: bei dem großen Formate hätte es ſich durch Abkürzung der Namen allerdings leicht machen laſſen, daß z. B. bei allen Chlorpräparaten im Columnentitel „Chlor“ als Leitungsfaden ſtehen geblieben und darneben Kali chl. Kali mur. Natr. mur. Ferr. mur. Hydrarg. mur. u. ſ. f. geſetzt worden wäre. Indeſſen wird der Kritiker auch hier zuzugeben geneigt ſeyn, daß das Regiſter dieſen Tadel bedeutend ſchwächen wird. Übrigens wird der einſichtsvolle Kritiker es billigen, daß der Verfaſſer bemüht war, dem Vorwurfe einer zu großen Zerſtückelung, welcher manches techniſche Wörterbuch mit Recht trifft, möglichſt vorzubeugen; wir haben in dieſer Hinſicht gute Muſter an dem Klaproth-Wolf'ſchen Wörterbuche, an Ure's Dictionary of Chemistry, an dem Liebig-Poggendorff'ſchen Handwörterbuche u. ſ. w., welche gleichfalls ihre Artikel nach demſelben Grundſatze in größere Gruppen zuſammenzuſtellen bemühet waren.

Billigen wird ferner der Kenner, daß bei einem pharmaceutiſchen Werke dieſer Art die lateiniſchen Namen der officinellen Präparate als das ordnende Princip an die Spitze geſtellt und der Nomenclatur der Preußiſchen Pharmacopöe der Vorzug gegeben wurde, weil dieſe in dem größern Theile Teutſchlands die herrſchende und auf jeden Fall den meiſten teutſchen Pharmaceuten die geläufigſte iſt, auch weil ſie dem Geiſte

der lateiniſchen Sprache beſſer entſpricht, als die barbariſche Latiniſirung der franzöſiſchen Nomenclatur, daher man zu erwarten berechtigt iſt, daß die Bayeriſche Pharmacopöe, bei einer künftigen neuen Bearbeitung ebenfalls die Nomenklatur der Preuß. Pharm. an die Spitze ſtellen, und derſelben die latiniſirte Franzöſiſche unterordnen wird. Billigung wird es endlich finden, daß ſich der Verfaſſer mit Hinweglaſſung derjenigen Arzneikörper, welche keine Präparate ſind, alſo der officinellen Pflanzen und thieriſchen Subſtanzen, wofür wir einen Überfluß an guten pharmakomatiſchen oder pharmakognoſtiſchen Werken haben, ſich nur auf die Präparate (chemiſche wie galeniſche) beſchränkt, zugleich auch alles bloß Geſchichtliche und Obſolete weggelaſſen hat, um mit Beobachtung einer lobenswerthen Bündigkeit das ganze Handwörterbuch in zwei Bänden geben zu können.

München am 5ten Februar 1837.

Dr. A. Buchner sen.

Inhaltsverzeichniß des erſten Bandes.

	Seite
Acetum	1—6
Aceta medicata	6
Acidum aceticum	7—39
Acetum destillatum	7
Acetum concentratum	8
Acetum glaciale	12
Acid. acet. pyr. lignos.	16
Ammoniac. acetic.	17
Baryta acetica	27
Calcaria acetica	27
Cuprum aceticum	27
Ferrum aceticum	31
Hydrargyrum acetic.	32
Kali aceticum	20
Natrum aceticum	25
Plumbum aceticum	34
Tinct. ferri acet. aeth.	31
Zincum aceticum	38
Acidum benzoicum	39—45
Acidum boracicum	45
Borax	47
Acidum borussicum	49—71
Acid. cyanic.	56
Ammon. hydrocyan.	59
Argent. hydrocyan.	64
Ferrum hydrocyan.	65
Hydrargyr. hydrocyan.	70
Kali ferrug.-hydroc.	61
Kali hydrocyanic.	59
Acidum carbonicum	71—111
Ammoniac. carbon.	75
Ammoniac. carb. pyr. oleos.	79
Baryta carbonic.	100
Calcaria carbon.	99
Ferrum carbonic.	105
Kali carbonic.	85
Natrum carbonic.	93
Acidum carbonicum	
Magnesia carbonica	101
Plumbum carbonic.	108
Acidum citricum	111—116
Kali citratum	115
Acidum formicium	116—120
Spiritus formicarum	120
Acidum gallicum	120
Acidum hydrothionicum	124
Acidum malicum	132
Extract. ferri	133
Acidum muriaticum	136
Acidum nitricum	141
Acidum nitrosum	153
Ammoniac. nitric.	154
Argent. nitric.	166
Baryta nitrica	161
Bismuth. nitric.	166 u. 451
Calcaria nitrica	160
Gas nitrog.	151
Gas nitrog. dephl.	152
Hydr. nitric.	166
Hydr. oxydulat. Hahn.	172
Kali nitricum	155
Natrum nitricum	160
Acidum oxalicum	176
Kali oxalic.	179
Acidum phosphoricum	182
Acid. phosphoros.	190
Ferrum phosphoric.	193
Hydrargyrum phosph.	194
Natrum phosphoric.	191
Sal perlat.	193
Acidum succinicum	196
Ammoniac. succinic.	200

	Seite
Acidum sulphuricum	201
Acid. sulphuros.	211
Ammoniac. sulphuric.	215
Argentum sulphuric.	233
Argilla sulphurica	228
Argilla kali sulphuric.	228
Baryta sulphurica	221
Calcaria sulphurica	222
Cuprum sulphuricum	234
Cuprum sulphuric. amm.	237
Ferrum sulphuricum	239
Ferrum sulphuric. oxydat.	243
Hydrargyrum sulphuric.	245
Kali sulphuricum	215
Magnesia sulphurica	224
Natrum sulphuricum	217
Sal polychr. Stahl.	214
Zincum sulphuric.	246
Acidum tartaricum	250
Kali tartaric. acid.	255
Kali tartaric.	258
Tartar. ammoniat.	264
Tartar. boraxat.	266
Tartar. ferruginos.	268
Tartar. natronat.	261
Tartar. stibiatus	270
Acidum pyro tartaricum	277
Aether sulphuricus	278
Aether phosphor.	290
Liq. anod. m. H.	290
Oleum vini	289
Alcohol	291
Acetal	310
Acidum vino-sulphuric.	309
Aldehyd	312
Elixir acidum	310
Alumina	314
Ammoniacum	320
Ammoniacum sulphuratum	328
Eau de Luce	327
Liquor ammon. caustic.	323
Liquor ammon. anisat.	327
Liquor ammon. foenic.	327

	Seite
Amylum	331
Farina Hordei praep.	338
Antimonium	338
Acidum stibicum	350
Acidum stibiosum	349
Antihecticum Poterii	355
Antimon. diaphor.	351
Antim. oxydatum	343
Antimon. sulphurat.	355
Calcar. sulph. stibiat.	370
Cinis antimonii	346
Crocus metallorum	347
Hepar antimon.	362
Kermes mineral.	357
Materia perlata	352
Nitrum antimoniat.	352
Sapo antimon.	371
Sapones Kaempfii	373
Sulphur. stibiat. aurant.	363
Tinctur. antimon.	374
Vitrum antimonii	343
Aqua	374
Aqu. mineral.	385
Aquae destillatae	
Aqua amygdalar.	389
Aqua Aurant. flor.	394
Aqua Chamom.	395
Aqua Cerasor.	393
Aqua Cochlear.	395
Aqua Hyssop.	395
Aqua Meliss.	395
Aqua Lauro-Ceras.	393
Aqua Rosar.	395
Aqua Rub. id.	396
Aqua Samb.	395
Aqua Tiliae	395
Aqua Valerian.	396
Argentum	397
Argent. fulmin.	403
Arsenicum	406
Acid. arsenic.	412
Arsenic. alb.	409
Arsenic. sulphurat.	413

	Seite
Aurum	428
Aurum oxydat.	431
Baryta	442
Bary. sulphurat.	448
Bismuthum	450
Bismuth. oxyd.	451
Bromium	454
Acid. hydrobromic.	457
Hydrargyr. hydrobr.	459
Kali hydrobromic.	458
Caffein	460
Calcaria	464
Aqua Calcis	467
Calcar. sulphurat.	470
Strontia	475
Carbo	474
Adamas	486
Carb. spong.	482
Graphites	484
Gas hydrog. carb.	489
Cinchonium et **Chinium**	492
Acid. kinicum	509
Chinium borussic.	506
Chinium muriatic.	505
Chinium phosphoric.	507
Chinium resinoso-sulph.	505
Chinium sulphuricum	500
Chinium tartaric. oxalic. et tannic.	508
Cinchonium sulphuric.	504
Chinovabitter	510
Chlor	512
Acid. chloros.	519
Acid. chloricum	519
Acid. hyperchloric.	520
Aqua regia	526
Argent. muriatic.	548
Argilla muriatic.	547
Ammon. muriatic.	533
Ammon. muriat. ferrug.	564
Aurum muriatic.	550
Aurum muriatic. natr.	552
Baryta muriatica	533

	Seite
Chlor	
Calcaria chlorata	597
Calcaria muriatica	544
Cuprum muriatic.	553
Euchlorine	518
Ferrum muriaticum	555
Hydrargyr. ammon. mur.	586 u. 828
Hydrargyr. muriat. corros.	575
Hydrargyr. muriat. mit.	567
Kali chloratum	596
Kali chloricum	521
Kali muriatic.	528
Magnes. muriatic.	547
Natrum muriatic.	529
Natrum chlorat.	596
Pulvis Algaroth.	592
Stannum muriatic.	594
Spiritus sulph. aeth. mart.	563
Stibium muriatic.	589
Chromium	603
Acid. chromic.	605
Kali chromic.	605
Plumb. chromic.	605
Cuprum	607
Cuprum oxydatum	611
Cuprum sulphurat.	619
Emplastra	622—656
Cantharidin	632
Extracta	657
Acidum crenicum	650
Acidum apocrenic.	651
Acidum suberic.	657
Chlorophyll	651
Fibrin	652
Fungin	658
Humin	649
Medullin	656
Mellagines	643
Princip. extractiv.	648
Suberin	687
Succus inspiss.	643
Extractum Absinthii	659
Extractum Aconiti	660
Aconitin	661

	Seite
Extractum Aloës	662
Extractum Angelicae	663
Extractum Arnicae	663
Extractum Asari	664
Asarin	664
Extractum Asparagi	664
Asparagin	665
Extractum Angusturae	666
Cusparin	666
Extractum Aurantiorum	666
Hesperidin	667
Extractum Belladonnae	668
Atropin	668
Extractum Berberis	671
Berberin	671
Oxyacanthin	673
Extractum Bryoniae	675
Bryonin	675
Extractum Caïncae	675
Acid. Cainc.	675
Extractum Calami	676
Extractum Calendulae	676
Calendulin	676
Extractum Cardui bened.	677
Extractum Cascarillae	677
Extractum Centaurei minoris	678
Extract. Chamomillae vulg.	679
Extractum Chelidonii	679
Extractum Chinae	679
Extract. Chinae frigide par.	681
Extractum Cocculi Indici	681
Pikrotoxin	681
Menispermin	682
Extract. Colchici autumnalis	684
Colchicin	684
Extractum Colocynthids	685
Extractum Columbo	685
Columbin	686
Extractum Conii maculat.	686
Coniin	687

	Seite
Extractum Corydal. tuberos.	690
Corydalin	690
Extractum Croci	691
Polychroit	691
Extractum Cubebarum	692
Cubebin	692
Extractum Digitalis	693
Extractum Dulcamarae	693
Solanin	693
Extractum Elaterii	695
Elaterin	695
Extractum Filicis aethereum	696
Extractum Fumariae	697
Acid. fumaric.	697
Extractum Gentianae	698
Gentianin	698
Extractum Graminis	699
Extractum Gratiolae	700
Extractum Helenii	701
Extractum Hellebori nigri	701
Extractum Hellebori albi	702
Sabadillin	702
Veratrin	703
Extractum Hippocastani	705
Extractum Humuli lupuli	706
Lupulin	707
Extractum Hyoscyami	707
Hyoscyamin	708
Extractum Ilic. aquifol.	709
Ilicin	709
Extractum Imperatoriae	709
Imperatorin	710
Extractum Ipecacuanhae	710
Emetin	710
Extractum Jugland. nuc.	711
Extractum Lactucae viros.	712
Lactucarium	713
Lactulin	714
Extractum Levistici	715

	Seite
Extractum Lich. island.	715
Extractum Ligni Campech.	717
Hämatoxylin	717
Extractum Liquiritiae	718
Glycyrrhizin	718
Extractum Liriodendr. tulip.	720
Liriodendrin	720
Extractum Marrubii	721
Extractum Mezereri	721
Daphnin	722
Extractum Millefolii	723
Extractum Myrrhae	724
Extractum Nicotianae	725
Nicotin	725
Nicotianin	727
Extractum Nucis Vomicae	727
Extractum Opii	728
Extractum Pyr. mal.	728
Phlorrhizin	728
Extractum Pimpinellae	729
Extractum Piperis	729
Piperin	729
Extractum Polygal. amar.	730
Extractum Pulsatillae	730
Extractum Quassiae	731
Quassin	731
Extractum Ratanhae	734
Acid. ratanh.	734
Extractum Rhei	734
Rhabarberin	734
Extractum Rubiae tinctor.	736
Alizarin	738
Extractum Sabinae	738
Extractum Salicis	739
Salicin	739
Extractum Santonic.	741
Santonin	741
Extractum Saponariae	743
Saponin	743

	Seite
Extractum Sarsaparillae	744
Salseparin	744
Extractum Scillae	744
Scillitin	745
Extractum Scordii	745
Extractum Secalis corn.	745
Ergotin	746
Extractum Senegae	737
Senegin	748
Acid. Polygal.	748
Extractum Staphisagr.	751
Delphinin	752
Extractum Stramonii	753
Daturin	753
Extractum Tanaceti	754
Extractum Taraxaci	755
Extractum Tormentillae	755
Extractum Toxicodendr.	756
Extractum Trifolii fibrini	756
Extractum Valerianae	757
Extractum Variolar. amar.	758
Pikrolichenin	758
Extractum Vitis Pampinar.	759
Farina	759
Gluten	760
Ferment	763
Fel tauri	766
Pikromel	767
Ferrum	771
Chalybs	783
Ferrum crud.	772
Ferr. carbonic. sacchar.	782
Ferr. nitricum	786
Ferrum oxydulatum	778
Ferrum oxydatum	783
Ferrum pulveratum	776
Ferrum sulphurat.	790
Fluor	798
Acid. fluoric.	799
Fluorbor.	803
Calcar. fluoric.	803

	Seite		Seite
Gelatina	804	Hydrargyrum	
Kreatin	808	Hydrargyr. oxydat. rub.	821
Leucin	809	Hydrargyr. oxydulat.	818
Leimsüſs	807	Hydrargyr. sulphurat.	829
Acid. pecticum	810		
Panis Cydonior.	812	Indigo	843
Pectin	809	Jodum	850
Hydrargyrum	812	Acidum jodinic.	855
Aethiops merc.	817	Acidum hydriodic.	856
Amalgame	837	Kali hydriodic.	859

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Acetum. Eſſig.

Der Eſſig iſt eine ſaure Flüſſigkeit, welche in den meiſten Fällen durch eine eigenthümliche Gährung, die ſaure Gährung oder Eſſiggährung, gebildet wird. Zu dieſer Gährung ſind nicht allein alle alkoholhaltigen Flüſſigkeiten, als Wein, Bier, Branntwein u. d. m. geſchickt, ſondern auch alle Produkte des Pflanzenreichs, welche in die geiſtige Gährung gerathen können, laſſen ſich zur Bereitung des Eſſigs anwenden. Die Auflöſungen des Zuckers, Honigs, die Säfte der Äpfel, Birnen, mehrerer Beeren, die mit ſiedendem Waſſer gemachten Auszüge aus Getreidarten u. ſ. w., kurz alle Flüſſigkeiten, in welchen Zucker oder in Zucker verwandelbare Subſtanzen (Stärkmehl) enthalten ſind, gehen in die ſaure Gährung über. In allen dieſen Fällen ſcheint jedoch der vorhandene, oder erſt aus dem Stärkmehl erzeugte, Zucker, vor ſeinem Übergang in Eſſigſäure durch geiſtige Gährung in Alkohol verwandelt zu werden, und wenn dieſer Übergang durch die geiſtige Gährung in die ſaure Gährung öfters nicht wahrgenommen wird, ſo rührt dieß daher, daß jedes Alkoholtheilchen, ſo wie es ſich gebildet hat, ſofort weiter in die ſaure Gährung übergeführt wird, ſo daß es ſcheinen kann, als wenn Zucker unmittelbar in ſaure Gährung überzugehen vermöchte. Man ſieht daher auch die Eſſiggährung als eine Fortſetzung der geiſtigen Gährung an, obwohl erſtere auch zuweilen ſtatt hat, ohne daß die geiſtige Gährung vorausgegangen, oder Alkohol nothwendig iſt. Das Sauerwerden der Gurken, des Sauerkrauts, ſo wie die Verwandlung der in 8—10 Theilen Waſſer aufgelöſten Weinſteinſäure in gelinder Wärme nach einiger Zeit in reine verdünnte Eſſigſäure gehört hieher. Die ſaure Gährung kann aber nur unter dem Zutritt der Luft ſtatt finden, deren Sauerſtoff den Alkohol langſam verbrennt und dadurch in Eſſigſäure und Waſſer verwandelt. Es iſt daher auch vortheilhaft, Flüſſigkeiten, welche in Eſſiggährung übergehen ſollen, nicht in zu großen Maſſen der Luft auszuſetzen, weil ſie in dieſem Falle der Luft weniger Berührungsoberfläche darbieten. Ferner iſt zur Entwicklung der Eſſiggährung ein Erregungsmittel (Gährungsſtoff, Ferment) erforderlich; dieſes mag nun der Flüſſigkeit abſichtlich zugeſetzt werden, oder in derſelben ſchon enthalten ſeyn; daher geht Branntwein nie allein für ſich in ſaure Gährung über, weil es ihm an Ferment fehlt, ſo wie auch ſehr alte Weine, deren Gährungsſtoff allmählig durch die langſame Gährung zerſetzt oder abgeſetzt iſt, für ſich nie ſauer werden, wohl aber bei Zuſatz eines Ferments. Die wirkſamſten Gährungsſtoffe ſind: Eſſighefen, Weintreſtern, mit Eſſig getränktes Brod, Sauerteig ꝛc. Hat einmal der Gährungsproceß begonnen, ſo iſt ſelbſt ein guter, nicht geſottener, Eſſig ein kräftiges Beförderungsmittel derſelben. Van Mons (Buchners Repertorium der Pharmacie Band 36. S. 75) behauptet jedoch, daß der geſottene Eſſig, dem Wein oder Bier zugeſetzt, die Eſſig-Umbildung

leichter anregt, als der rohe Eſſig, während nach dem Ausſpruche Vieler, namentlich Döbereiners, der gekochte Eſſig dieſer Eigenſchaft ganz beraubt iſt. Eine angemeſſene Verdünnung der zur ſauren Gährung beſtimmten Flüſſigkeit muß ebenfalls ſtatt finden; denn unverdünnter Alkohol geht nicht in die ſaure Gährung über. Brei- oder teigartige Subſtanzen können jedoch Übergang in Eſſiggährung erfahren, wie der Sauerteig beweiſet. Endlich iſt noch die Einwirkung einer mäßigen Wärme, die 18—30° nicht überſteigen darf, auf die gährende Flüſſigkeit nothwendig, hat indeſſen die Gährung einmal begonnen, ſo kann die Temperatur auch niedriger ſeyn. Die Flüſſigkeit, welche in die ſaure Gährung überzugehen anfängt, trübt ſich, indem ſich fadenartige Flocken ausſcheiden. Es tritt eine Temperaturerhöhung und eine innere, durch dieſe ausgeſchiednen ſtarren Theile ſichtbare, Bewegung ein, während zugleich eine beträchtliche Menge Sauerſtoffgas aus der Luft abſorbirt wird; kohlenſaures Gas ſich aber nur dann entwickelt, wenn in der Flüſſigkeit neben Alkohol noch Zucker oder Stärkmehl enthalten iſt, da dieſe bei dem unmittelbaren Übergang in Eſſigſäure, oder bei vorausgegangener geiſtiger Gährung, einen Antheil Kohlenſtoff ausſcheiden, der mit dem Sauerſtoff der Luft als Kohlenſäure entweicht. Daher wird bei der Säuerung des mit Ferment verſetzten, reinen, verdünnten Alkohols gar kein kohlenſaures Gas entwickelt, wohl aber bei dem Übergang des Weines, Bieres u. dgl. in Eſſig, weil dieſe Flüſſigkeiten immer bald mehr bald weniger Zucker oder in Zucker verwandelbare Subſtanzen enthalten. So wie die Eſſigbildung in der zu ſäuernden Flüſſigkeit fortſchreitet, bemerkt man den Geruch der Eſſigſäure immer mehr, bis derſelbe zuletzt rein hervortritt; es zeigen ſich auch die ſogenannten Eſſigfliegen. Wenn die Eſſiggährung vollendet iſt, wird die Flüſſigkeit ruhig und klärt ſich; ſie nimmt die gewöhnliche Temperatur wieder an, und die ausgeſchiedenen ſtarren Theile ſetzen ſich als eine ſteife gallertartige Maſſe (Eſſigmutter) zu Boden. Der Eſſig muß dann von dem Bodenſatz abgelaſſen und in Lagerfäſſern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

Die im Handel vorkommenden Eſſige erhalten ihre Namen von den Subſtanzen, die zu ihrer Bereitung dienten; ſo wird der aus Wein dargeſtellte Weineſſig, der aus Bier gewonnene Biereſſig, der aus Branntwein erhaltene Branntweineſſig u. ſ. f. genannt. Am meiſten ſchätzt man den Weineſſig, der in den Weinländern aus geringen Weinſorten im Großen dargeſtellt wird. Man ſetzt den Wein in nicht ganz angefüllten Fäſſern mit weitem offenen Spundloche ſo lange an einen 18—24° R. warmen Ort, bis derſelbe völlig in Eſſig übergegangen iſt. Der nicht zu alte Wein enthält ſtets noch Ferment, oder vielmehr einen bei Zutritt der Luft in Ferment übergehenden Stoff aufgelöſt, der die Eſſiggährung einleitet. Dieſelbe geht aber ſchneller von ſtatten, wenn man nach Boerhavens Vorſchrift ſo verfährt, daß man 2 geräumige Fäſſer aufrecht ſtellt, in beiden unten einen Hahn und innwendig, einen Schuh weit vom Boden, einen hölzernen Roſt anbringt, auf letzteren eine mäßig dicke Lage von grünen Weinreben, und darüber, bis zur obern Faßmündung Kämme von Weintrauben legt, dann, wenn dieſe hinreichend durchwärmt

ſind, den Wein in beide Fäſſer ſo vertheilt, daß das eine ganz, das andere nur halb damit angefüllt iſt. Die Gährung beginnt gewöhnlich den 2ten oder 3ten Tag, am bemerkbarſten in dem halbvollen Faß; nachdem ſie 24 Stunden gewährt hat, füllt man dieſes Faß mit der Flüſſigkeit aus dem vollen Faſſe voll, nnd wiederholt dieſes Umfüllen alle 24 Stunden, bis die Gährung vollbracht iſt, welches man aus der aufhörenden Bewegung in dem Faſſe erkennt. Auf gleiche Weiſe läßt ſich auch ein ſehr guter Eſſig darſtellen, wenn man ſtatt des Weines einen mit 8 Theilen Waſſer verdünnten Branntwein anwendet. Man kann auch den verdünnten Branntwein auf ein gewöhnliches Eſſigfaß bringen, worin ſich ½ bis ⅔ dem Volumen nach aufgelockerte Weintreſtern befinden, das Faß in die Nähe eines geheitzten Stubenofens, oder im Sommer an einen warmen Ort legen, wo die Eſſigbildung binnen 3—4 Wochen beendiget iſt. Ein Zuſatz von ¼ warmen, aber nicht geſottenen (?) rohen Eſſig ſoll die Gährung ſehr befördern. Aus Zucker oder Honig kann ebenfalls ein ſehr vortrefflicher Eſſig erzielt werden, wenn man 124 Zucker in 860 Waſſer auflöſt, 80 gewöhnliche Bierhefe zuſetzt, und das Ganze der Gährung überläßt. Ob ein Zuſatz von Weinſtein zur gährenden Flüſſigkeit eine Vermehrung der Säure zur Folge hat, wird durch neuere Verſuche in Zweifel geſtellt. Ein dunkler Ort iſt der Eſſigerzeugung günſtiger, als wenn Sonnen- oder Tageslicht einwirkt, indem das Licht desoxydirende Eigenſchaften beſitzt. Auffallend wird jedoch die Eſſiggährung durch Gegenwart feſter Subſtanzen, z. B. kleiner Roſinen, befördert.

Seit einigen Jahren hat die Eſſigfabrikation ſehr bedeutende Fortſchritte gemacht und iſt zu demſelben Grade von Vollkommenheit gelangt, wie die Schwefelſäurebereitung aus Schwefel. Man hat nämlich das ſchon von Glauber beſchriebene, in Frankreich und den Niederlanden befolgte, oben angegebene Verfahren zur ſchnellern Bereitung des Eſſigs wieder in Anwendung gebracht, und zweckmäßig verbeſſert. Dieſes Verfahren beruht darauf, daß man die zu ſäuernde Flüſſigkeit mit der atmoſphäriſchen Luft mittelſt einer beſondern Einrichtung in vielfache Berührung ſetzt, wodurch die Umwandlung des Alkohols in Eſſigſäure und Waſſer durch den Sauerſtoff der Luft binnen einigen Tagen vollſtändig erfolgt. Kaſtner fand, daß Buchenholzſpäne die Weintrebern vollſtändig erſetzen und ſelbſt noch mit größerem Vortheil zur Eſſigfabrikation angewendet werden können, wenn man ſie zuvor erſt in Waſſer, dann in Eſſig auskocht, hierauf ſchichtenweiſe in hohe Fäſſer einlegt und die Flüſſigkeit durchtröpfeln läßt. Dieß geſchieht am beſten, wenn man die zu ſäuernde alkoholhaltige Flüſſigkeit mittelſt eines angebrachten Gießgefäßes, das vorne mit einer ähnlichen durchlöcherten Gieß-Mündung verſehen iſt, wie dieß bei den blechernen Gießkannen der Fall zu ſeyn pflegt, fein zertheilt über die Späne rinnen läßt, wo ſie in den untern Theil des Faſſes hinabfällt und abgelaſſen werden kann. Sie wird dann auf den Seiger zurückgebracht, nach dem Filtriren abgelaſſen, aufs neue aufgegoſſen und dieſes Verfahren ſo lange fortgeſetzt, bis ſie keinen Sauerſtoff mehr aufnimmt und die Säuerung der Flüſſigkeit vollſtändig erfolgt iſt. Die Buchenholzſpäne können

3 Jahre lang unausgeſetzt zur Eſſigbereitung benutzt werden. (Buchners Repertorium der Pharmacie B. 38. S. 9. Dinglers polytechn. Journ. XXXIX. 317. Mitſcherlichs Lehrbuch der Chemie S. 434. Polytechniſches Central B. 1835. S. 5). Der auf dieſe Weiſe dargeſtellte Eſſig muß aber, wenn er zum häuslichen Bedarf beſtimmt iſt, wie Döbereiner ſehr richtig bemerkt, durch Vermiſchen mit etwas Alkohol oder Eſſignaphtha und nachheriges Lagern gefriſcht werden, da er ſonſt, obgleich reich an Säure, einen matten Geſchmack beſitzt.

Dem Gährungsſtoff ähnlich, wirkt nach Döbereiners Erfahrung das feinzertheilte Platin, der Platinmohr, auf eine alkoholhaltige Flüſſigkeit, die dadurch unter Zutritt der Luft in Eſſigſäure verwandelt wird. 100 Theile reiner Alkohol nehmen 64 Gran Sauerſtoff auf, und bilden damit 110,66 Gran waſſerfreie Eſſigſäure und 58,33 Gran Waſſer, ohne daß eine Spur Kohlenſ. zu bemerken iſt. Der Platinmohr erleidet hierbei keine Veränderung.

Die neueren Unterſuchungen Liebigs (Ann. d. Pharm. XIV. 2. p. 133) über die Oxydationsprodukte des Alkohols, haben einen eignen Stoff kennen lernen, der bei der Eſſigerzeugung eine wichtige Rolle zu ſpielen ſcheint und ſich in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinſchwarz auf Alkoholdämpfe bildet. Liebig bezeichnet dieſen Stoff mit dem Namen Aldehyd. Derſelbe abſorbirt, in einem mit Luft gefüllten Gefäße aufbewahrt, Sauerſtoffgas und verwandelt ſich nach und nach in die ſtärkſte Eſſigſäure, ganz beſonders ſchnell geſchieht dieß bei Mitwirkung von Platinſchwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäß, ſo iſt augenblicklich der durchdringende Geruch der Eſſigſäure zu bemerken. Wahrſcheinlich geht bei der Eſſigbildung die Entſtehung von Aldehyd der der Eſſigſäure voraus, denn viele Eſſigfabrikanten haben beobachtet, daß in manchen Eſſigfäſſern bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verſchwindet, ohne nur entfernt das Äquivalent Eſſigſäure zu geben. Der Aldehyd ſiedet zwar ſchon bei 21,8 C., aber mit 3 Th. W. verdünnt tritt ſein Siedpunkt erſt bei 37° ein, und bekanntlich geht die Eſſigbildung bei 30—35° am raſcheſten von ſtatten.

In allen Eſſigſorten macht die Eſſigſ. den Hauptbeſtandtheil aus; ſie iſt aber darin bald mehr bald weniger mit Waſſer verdünnt enthalten. Dann ſind im Eſſig noch verſchiedene Nebenbeſtandtheile befindlich, die aber verſchieden ſind, je nach den Subſtanzen, aus denen der Eſſig dargeſtellt wurde; ſo enthält der Weineſſig Weinſtein, Extractivſtoff, Farbſtoff und alle übrigen im Wein befindlichen Subſtanzen. Im Obſteſſig befindet ſich Äpfel- und Zitronenſäure, im Fruchteſſig noch Stärkmehl, kleberartiger Stoff u. ſ. w. Die wenigſten Beimiſchungen beſitzt der Branntwein- oder Zuckereſſig, beide eignen ſich daher neben dem Weineſſig am beſten zum pharmaceutiſchen Gebrauch. Ein an Säure armer Eſſig läßt ſich dadurch verſtärken, daß man ihm von Zeit zu Zeit etwas Alkohol zuſetzt, der nach und nach in Eſſigſ. übergeht. Guter Eſſig hat einen angenehmen ſauren Geſchmack, einen erfriſchenden Geruch, iſt hell, klar, von gelblicher Farbe, oder auch völlig farblos, wie Branntwein und Zucker-

eſſig. Der aus rothen Weinen bereitete Eſſig beſitzt eine röthliche Farbe, die aber niemals ſo roth iſt, wie der Wein, aus welchem er abſtammt. Frucht- und Biereſſig hat eine braune Farbe; letzterer beſitzt überdieß von dem Hopfen einen bittern Beigeſchmack. Zwiſchen den Händen gerieben, verbreitet der Eſſig einen angenehmen, geiſtigſauren Geruch, und 2—3 Unzen ſättigen bei gehöriger Stärke 1 Drachme kohlenſaures Kali. Er läßt ſich an einem kühlen Ort lange Zeit aufbewahren, ohne zu verderben; nur iſt bei denjenigen Sorten, die allmählig einen Bodenſatz fallen laſſen, erforderlich, ſie einigemal auf friſche Fäſſer abzuziehen, da ſie ſonſt ſchimmeln oder kahmig werden, ja ſelbſt in Fäulniß übergehen können. Eine anfangende Zerſetzung des Eſſigs kann dadurch aufgehalten und beſeitigt werden, daß man ihn einige Minuten kochen läßt, abſchäumt, durch Abſetzen klärt und zuletzt durch ein dichtes Tuch gießt.

Zuweilen findet ſich der Eſſig mit Mineralſäuren und ſcharfen Pflanzenſtoffen verfälſcht, welche letztere demſelben einen ſcharfen, beißenden Geſchmack ertheilen, die der Unkundige für ſtärkern Säuregehalt hält. Die Vitriolſäure macht, daß der Eſſig zwar ſehr ſauer ſchmeckt, aber auch die Zähne merklich abſtumpft. Dieſe Beimiſchung wird durch eſſigſaure Baryt- oder Bleiauflöſung entdeckt, die einen weißen, in Salpeterſäure unauflöslichen, Präzipitat erzeugen, der aus ſchwefelſaurer Baryterde oder ſchwefelſaurem Blei beſteht. Es kann aber der Eſſig zufällig ſchwefelſaure Salze (Gyps, ſchwefelſaures Kali) enthalten, wo jene Reagenzien dann ebenfalls Schwefelſäure anzeigen. Iſt Gyps vorhanden, ſo bleibt der Eſſig auf Zuſatz des eſſigſauren Kalks hell, ungetrübt, trübt ſich aber bei Gegenwart freier Schwefelſäure oder des ſchwefelſauren Kalis. Letzteres iſt öfters in Weineſſig gefunden worden und ſcheint durch das Einbrennen der Fäſſer mit Schwefel entſtanden zu ſeyn. Wird ein ſchwefelſaures Kali enthaltender Eſſig mit 3 Theilen abſolutem Alkohol geſchüttelt, ſo ſcheidet ſich dieſes als Bodenſatz mit aus, und die hell abgegoſſene Flüſſigkeit bleibt bei Zuſatz von eſſigſaurem Baryt ungetrübt. Wäre freie Schwefelſäure vorhanden geweſen, ſo würde ſie ſich mit dem Alkohol vermiſcht und dieſem Reaction auf Barytſalze mitgetheilt haben. Die einfachſte Probe, die Schwefelſäure im Eſſig zu entdecken, iſt die, den Eſſig in einer Porzellanſchale abzudampfen, wo ſich Waſſer und Eſſigſäure zuerſt verflüchtigen, worauf ſich dann die Schwefelſäure unter Geſtalt ſehr dichter, leicht zu unterſcheidender Dämpfe zeigt. Auch Brechweinſteinauflöſung gibt bei freier Schwefelſäure mit dem Eſſig eine weißliche Trübung, wird aber durch ſchwefelſaure Salze nicht verändert. Enthält der Eſſig Salzſäure, ſo fällt Silberſalpeterauflöſung, unlösliches Hornſilber, welches indeſſen ebenfalls erſcheint, wenn ſtatt freier Salzſäure ſalzſaure Salze vorhanden ſind. Wird ein mit Salzſäure verſetzter Eſſig aus einer Retorte bis zur Hälfte abdeſtillirt, ſo befindet ſich die Salzſäure in dem Deſtillat und kann leicht durch Silberſalpeter erkannt werden. Salpeterſäure, die ſich gewiß nur höchſt ſelten im Eſſig finden dürfte, wird daran erkannt, daß das mit einem dergleichen Eſſig gebildete Kaliſalz auf glühende Kohlen verpufft, und daß, wenn

man dem Eſſig einige Tropfen ſchwefelſaure Indigauflöſung zuſetzt, die blaue Farbe derſelben ſich in Gelb verwandelt. Bei einem etwas bedeutenden Gehalt an Salpeterſäure werden in den Eſſig gelegte Federn bald gelb gefärbt erſcheinen. Scharfe Pflanzenſtoffe, z. B. Kellerhalsſaamen, Paradieskörner, Bertramswurzel, ſpaniſcher Pfeffer ꝛc. geben ſich ſchon durch den langanhaltenden brennenden Geſchmack zu erkennen, ſicherer aber, wenn man etwas Eſſig mit Kali neutraliſirt und die Flüſſigkeit zur Honigdicke abdampft; beſtreicht man jetzt die eine Lippe mit etwas von dieſem Rückſtande, die andere dagegen mit dem Saturat eines reinen Eſſigs, ſo wird auf der erſten ein Brennen entſtehen, welches auf der andern nicht ſtatt findet. Verunreinigungen des Eſſigs mit Eiſen und Kupfer entdeckt Blutlaugenſalz, welches das erſtere blau, das Kupfer aber braunroth niederſchlägt. Bleiſalze werden durch Schwefelwaſſerſtoffſäure, die einen ſchwarzen Niederſchlag erzeugt, und durch Schwefelſäure, die weißen Bleivitriol ausſcheidet, erkannt.

Aceta medicata. Mediziniſche Eſſige.

Die medizinischen Eſſige gehören zu den älteſten arzeneilichen Zubereitungen, die früher häufiger, als jetzt, im Gebrauch waren. Die Bereitung derſelben beſteht darin, daß man zerkleinerte Pflanzenſtoffe mit Eſſig kalt oder mit Hülfe der Wärme auszieht, das Ganze auspreßt, die Flüſſigkeit durch Stehenlaſſen klärt, und dann in verſchloſſenen Gläſern an einem kühlen Ort aufbewahrt. Dieſe Zubereitungen müſſen den eigenthümlichen Geruch und Geſchmack der ausgezogenen Subſtanzen haben, die gehörige Farbe beſitzen, mehr oder weniger klar und nicht ſchimmlicht ſeyn. Sie ſind dem Verderben ſehr leicht unterworfen, werden aber durch Zuſatz von $\frac{1}{8}$ Alkohol haltbarer. Werden ſie mit deſtillirtem Eſſig bereitet, ſo ſind ſie ebenfalls weit weniger der Zerſetzung unterworfen, haben dann aber nicht den erquickenden Geruch der mit rohem guten Eſſig dargeſtellten. Der ſogenannte Spitzbuben-Eſſig oder Eſſig der 4 Räuber (Le vinaigre des quatre voleurs), der jetzt den Namen Gewürzeſſig (Acetum aromaticum) führt, wird nach der urſprünglichen Vorſchrift aus Garten-Raute, Salbei, Pfeffermünz, Wermuth und Lavendelblüthen, von jedem eine Handvoll, die man mit 2 Kannen Weineſſig übergießt, das Ganze 4 Tage lang auf heißer Aſche digerirt, dann 2 Loth Kampher hinzufügt, bereitet. Seinen Namen hat er daher, daß, wie erzählt wird, in der Peſt zu Marſeille 4 Perſonen, die eine große Menge angeſteckter Kranken gewartet, aber unter dem Schein dieſer Hülfsleiſtung beraubten, ſich einzig und allein mit dieſem Eſſig vor der Anſteckung geſichert hatten, wie nachher einer derſelben, um ſein Leben zu retten, entdeckte. Da anſteckende Krankheiten glücklicherweiſe nicht oft vorkommen, und der Gewürzeſſig ebenfalls leicht verdirbt, ſo würde ihn nach Dörffurth (deſſen deutſches Apothekerbuch 2. Th. S. 5) eine auf der Stelle bereitete Miſchung aus 1 Th. Gewürztinktur und 2 Thn. concentrirter Eſſigſäure nach zweckdienlicher Verdünnung, füglich erſetzen. Der Himbeereſſig (Acetum Rubi Idaei), aus 1 Th.

friſcher unzerquetſchter Himbeeren und 2 Thn. rohen Eſſig durch Digeſtion, bis die Flüſſigkeit roth gefärbt erſcheint, bereitet, zeichnet ſich durch eben dieſe ſchöne hellrothe Farbe, erquickenden Himbeergeruch und dergleichen Geſchmack aus. In gut verſchloſſenen Gefäßen bleibt er lange unverändert, geht aber, der Luft ausgeſetzt, ſchnell in Verderbniß über.

Acidum aceticum. Eſſigſäure.

a) Acetum destillatum. Deſtillirter Eſſig.

Der rohe Eſſig iſt, wie in dem vorigen Artikel bemerkt wurde, keine reine Eſſigſäure, ſondern dieſe iſt darin mit verſchiedenen andern Subſtanzen gemiſcht enthalten. Die Deſtillation gibt ein Mittel an die Hand, die Eſſigſäure, welche flüchtig iſt, von jenen Beimengungen zu befreien. Zu dieſer Deſtillation kann eine gut verzinnte gewöhnliche Deſtillirblaſe mit zinnernem Helm und Kühlröhre dienen, oder auch eine gläſerne Deſtillirgeräthſchaft, in welcher letzterer aber nur geringe Quantitäten Eſſig auf einmal abzuziehen ſind. Bei Anwendung der Deſtillirblaſe wird dieſe bis auf $\frac{3}{4}$ ihres Raums mit einem guten, wenig gefärbten Eſſig angefüllt, und nachdem Helm und Vorlage angefügt, auch die Fügen mit auf Papierſtreifen geſtrichenem Mehlkleiſter gut verſchloſſen worden ſind, die Deſtillation durch allmählig verſtärktes Feuer in Gang gebracht. Die zuerſt übergehende Flüſſigkeit beſitzt den angenehmen Geruch der Eſſignaphtha, und iſt eine wahre mit Waſſer verdünnte verſüßte Eſſigſäure, die ſich aus der Eſſigſäure und dem im rohen Eſſig immer noch befindlichen kleinen Antheil Alkohol gebildet hat. Dann folgt eine wäſſerige, etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Eſſigs betragende Flüſſigkeit, die wegzugießen iſt, worauf nun das jetzt folgende Deſtillat nach und nach immer mehr Eſſigſäure enthält, indem die letztere, ſo wie die Deſtillation fortſchreitet, an Stärke zunimmt, obwohl ſie noch mit viel Waſſer verbunden übergeht. Sind ohngefähr $\frac{2}{3}$ des eingeſetzten Eſſigs übergegangen, ſo nimmt das Deſtillat allmählig einen brandigen Geruch an, erhält auch eine bräunliche Farbe, indem jetzt die Hitze die dem rohen Eſſig beigemengten verbrennlichen Stoffe zerſtört, und das ſich dabei bildende Brenzöl ſolches verunreinigt. Es iſt daher nothwendig, gegen Ende der Deſtillation das Feuer behutſam zu reguliren, weil durch ein zu ſtarkes Feuer der Zeitpunct, wo der Eſſig brenzlich zu werden anfängt, weit früher herbeigeführt wird, und die ſtärkſte Säure dadurch verloren geht. Doch darf die Deſtillation auch nicht zu ſchwach betrieben werden, weil ſonſt ebenfalls die Bildung des Brenzöls früher eintritt; am beſten iſt es, dieſelbe ſo zu leiten, daß der Eſſig als ein dünner Strahl übergeht, und gegen Ende der Deſtillation den Inhalt der Vorlage öfters auszuleeren, damit, ſobald der Eſſig gefärbt erſcheint, die Deſtillation beendigt werden kann. Das Deſtillat iſt nun der verlangte deſtillirte Eſſig, der in verſchloſſenen Gefäßen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden muß. Setzt man dem Eſſig vor der Deſtillation $\frac{1}{16}$ Theil friſch ausgeglühtes Kohlenpulver zu, ſo erſcheint das Deſtillat weit ſpäter brenzlich, allein die Kohle ſaugt auch einen Antheil der ſtärkſten Säure

ein, der zwar durch ein- oder mehrmaliges Abziehen mit Waſſer von der Kohle getrennt werden kann, allein die Säure wird dann in ſehr verdünntem Zuſtande gewonnen. Hat das Deſtillat ſchon einen brenzlichen Geruch angenommen, ſo verliert ſich derſelbe, wenn man die Säure einige Tage über Kohlenpulver ſtehen läßt. Der Rückſtand in der Blaſe, Sapa aceti genannt, iſt eine ſchwarze dickliche, brenzlich riechende Flüſſigkeit, die aber außer den bereits durch die Hitze veränderten fixen organiſchen Stoffen des Eſſigs noch eine beträchtliche Menge ſtarke Eſſigſäure enthält. Letztere iſt größtentheils daraus zu gewinnen, daß man ihn mit Waſſer verdünnt, Kohle zuſetzt und bei raſchem Feuer ſo viel Flüſſigkeit abzieht, bis dieſe braun gefärbt erſcheint. Die gelbliche Farbe des Deſtillats wird durch nochmaliges Abziehen über Kohlenpulver beſeitigt. Es kann auch die Sapa aceti mit Natrum geſättigt, die neutrale Lauge mit Kohle behandelt und das gebildete eſſigſaure Natrum, nachdem es zur Trockne gebracht worden, zur Trennung der Eſſigſäure mit Schwefelſäure deſtillirt oder zur Bereitung der Eſſignaphtha benutzt werden; im letzteren Fall iſt aber ein größeres Verhältniß Schwefelſäure zu nehmen, auch die Naphtha zu rectificiren.

Der deſtillirte Eſſig beſitzt dieſelben Eigenſchaften, er mag aus Wein- Bier- oder jeder andern Art Eſſig deſtillirt ſeyn. Er iſt eine farbloſe, waſſerhelle Flüſſigkeit von angenehmen Geruch und Geſchmack, die ſich in gelinder Wärme ohne Rückſtand verflüchtigt. Hinſichtlich ſeines Säuregehalts findet aber eine Verſchiedenheit ſtatt, je nachdem der rohe Eſſig mehr oder weniger Säure enthält. Immer aber iſt ſein Gehalt an Säure geringer, als der des zu ſeiner Darſtellung verwendeten rohen Eſſigs, da ein Antheil der Säure im Rückſtande bleibt. Er muß jedoch ſo viel Säure beſitzen, daß er $\frac{1}{26}$ ſeines Gewichts kohlenſauren Kali vollkommen ſättigt. Gewöhnlich hält er, aus einer zinnernen Deſtillirgeräthſchaft deſtillirt, etwas Zinnoxydul aufgelöſt, das ſich aber mit der Zeit, beſonders bei Luftzutritt als Zinnoxyd ausſcheidet. Das Zinnoxydul wird durch Ammoniak daraus mit weißer Farbe gefällt, desgleichen durch Schwefelwaſſerſtoff mit brauner Farbe. Letztere Reaction darf aber nicht einem Bleigehalt zugeſchrieben werden, der ſich wohl nie im deſtillirten Eſſig finden dürfte, wenn nicht etwa die Kühlröhre von reinem Blei verfertigt worden; denn die Eſſigdämpfe löſen ſelbſt aus einem bleihaltigen Zinn kein Blei, ſondern blos Zinn auf. Ein Bleigehalt würde ſich durch die weißliche Trübung und ähnlichen Niederſchlag, den zugeſetzte Schwefelſäure hervorbringt, erkennen laſſen. Wird der Eſſig aus einer ſchlecht verzinnten, oder ganz aus Kupfer beſtehenden Deſtillirgeräthſchaft abgezogen, ſo löſt er Kupfer daraus auf, hat dann eine bläuliche Farbe und gibt auf Zuſatz von Blutlaugenſalz einen braunrothen Präzipitat.

b.) Acidum aceticum concentratum. Acetum concentratum. Concentrirte Eſſigſäure. Concentrirter Eſſig.

Um die Eſſigſäure rein und in concentrirter Geſtalt zu gewinnen, gibt es nur zwei Wege; man ſetzt entweder die Eſſigſäure der Froſtkälte aus,

welche die wäßrigen Theile in Eis verwandelt, das ſich hinwegnehmen läßt, oder man ſättigt die verdünnte Eſſigſäure mit einer Baſe, verdunſtet die neutrale Lauge, je nachdem die Säure mehr oder weniger concentrirt erhalten werden ſoll, entweder bis zu einem gewiſſen Punkt, oder ganz bis zur Trockne ab, und treibt aus dem gebildeten eſſigſauren Salze die Eſſigſäure mittelſt Schwefelſäure wieder aus.

Bei Befolgung des erſten, am längſten bekannten Weges ſetzt man guten, klaren Eſſig in einem offenen Gefäße von Holz oder Steingut einer ſtarken Froſtkälte aus, bis ſich eine ſtarke Eiskruſte gebildet hat. Die Kruſte, welche aus Waſſer beſteht, wird durchſtoßen, die darunter befindliche Flüſſigkeit in ein anderes Gefäß abgegoſſen, von neuem der Einwirkung der Kälte ausgeſetzt, nach dem Einfrieren, wie vorhero, verfahren und dieſes Froſtausſetzen ſo lange wiederhohlt, bis ſich kein feſtes Eis mehr zeigt, ſondern dasſelbe nur locker, mußartig erſcheint, worauf man den verſtärkten Eſſig durch ein leinenes Tuch abgießt. Auf dieſe Weiſe wird die Eſſigſäure zwar ſehr concentrirt gewonnen; allein ſie enthält noch den größten Antheil aller im rohen Eſſig enthaltener fremden Stoffe, von denen ſich nur ein geringer Theil während des Einfrierens des Eſſigs abgeſchieden hat. Die Farbe der Säure iſt daher ſehr dunkel und nur durchs Abziehen über Kohlenpulver aus einer Retorte läßt ſich dieſelbe rein darſtellen.

Das andere Verfahren, die Eſſigſäure aus einem eſſigſauren Salze durch Schwefelſäure abzuſcheiden, wird jetzt am häufigſten befolgt. Man kann ſich hiezu des eſſigſauren Kalis, des eſſigſauren Natrums oder des eſſigſauren Bleioxydes bedienen.

Die beſten Methoden ſind folgende:

1.) Man ſättige 16 Theile trockenes kohlenſaures Kali in der Wärme mit deſtillirtem Eſſig, verdunſte die neutrale Flüſſigkeit, welche jetzt eine verdünnte Auflöſung von eſſigſaurem Kali darſtellt, bei gelindem Feuer bis auf 36 The., bringe dieſelbe nach dem Erkalten in eine geräumige Glasretorte und gieße mittelſt eines langen Trichters eine Miſchung von 12 Thn. Vitriolöl und 8 Theilen Waſſer hinzu. Die Retorte bringe man ins Sandbad, verſehe ſie mit einer geräumigen Vorlage und deſtillire bis zur Trockne. Sollte die erhaltene Säure brenzlich oder nach ſchwefeliger Säure riechen, ſo muß ſie über $\frac{1}{30}$ ihres Gewichts fein geſtoßenen Braunſtein rectificirt werden. Spez. Gew. 1,035—1,042. (Preußiſche Pharmac.)

2.) Man vermenge 12 Pfund (a 16 Unzen) Bleizucker genau mit 24 Unzen Glauberſalz und 6 Unzen Braunſtein, gebe das Gemenge in eine Retorte (am beſten in eine Tubulatretorte durch den Tubulus), die ſo geräumig iſt, daß ſie davon nur bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird. Hierauf gieße man 56$\frac{1}{4}$ Unze engliſches Vitriolöl, das vorhero mit 72 Unzen Waſſer verdünnt worden iſt, hinzu, und ſpüle den Retortenhals mit 4 Unzen deſt. Waſſer nach. Man kitte eine paſſende, geräumige Vorlage vor, und deſtillire aus dem Sandbade, bei mäßiger Temperatur, bis die Maſſe trocken wird, worauf man das Feuer ver-

ſtärkt und die Deſtillation ſo lange fortſetzt, als noch etwas übergeht (Buchholz). Die erhaltene Säure beträgt 11 Pfund 2 Unzen, ſpec. Gew. 1,045.

Beim Neutraliſiren des deſtillirten Eſſigs mit Kali wird die Säure des Eſſigs gebunden und durchs nachherige Verdunſten die neutrale Lauge bis auf das vorgeſchriebene Quantum gebracht. Das Abdampfen muß aber nur bei gelindem Feuer geſchehen, weil durch ſtarke Hitze das eſſigſaure Kali zum Theil zerſtört und ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure verflüchtigt wird. Man hat daher durch neuen Zuſatz von deſtillirtem Eſſig während des Abdampfens die Neutralität des Salzes zu erhalten, worauf beſonders dann zu ſehen iſt, wenn die Lauge bis auf den beſtimmten Punct verdampft iſt. Kommt nun das Evaporat mit Schwefelſäure in Berührung, ſo tritt dieſe wegen größerer Verwandtſchaft an das Kali, die Eſſigſäure wird wieder frei, welche, da ſie flüchtig iſt, durch Deſtillation von dem neugebildeten Kaliſalz getrennt werden kann, wobei ſie ſich jedoch mit dem noch vorhandenen Waſſer vermiſcht und mit dieſem verdünnt übergeht. Da jedoch die Eſſigſäure etwas weniger flüchtig iſt, als das Waſſer, ſo deſtillirt die ſtärkſte Säure zuletzt über. Ein etwa vorhandener Überſchuß an Schwefelſäure würde von dem ſchwefelſauren Kali zurückgehalten werden, mit dem er ſich zu doppeltſchwefelſaurem Kali verbindet. Bei Ausſcheidung der Eſſigſäure aus dem eſſigſauren Bleioxyd entſteht ſchwefelſaures Bleioxyd; da aber dieſes ſich nicht mit der überſchüſſigen Schwefelſäure zu einem ſauren Salz verbinden kann, ſo hat das zugeſetzte Glauberſalz den Nutzen, etwa vorhandene freie Schwefelſäure aufs feſteſte zu ſaurem ſchwefelſaurem Natrum zu binden. Einen weiteren Vortheil gewährt das Glauberſalz auch noch dadurch, daß ſich der in der Retorte zurückbleibende Klumpen dann leichter aufweichen und herausſchaffen läßt.

Der concentrirte Eſſig iſt ſehr oft mit brenzlichem Öl und ſchwefeliger Säure verunreinigt. Es iſt nemlich leicht möglich, daß etwas eſſigſaures Salz, welches der Zerſetzung durch Schwefelſäure (wenn dieſe nicht das gehörige ſpec. Gewicht haben ſollte) entgangen iſt, mit dem ſchwefelſauren Kali oder ſchwefelſauren Blei zurückbleibt; wird nun zu Ende der Deſtillation die Hitze bedeutend verſtärkt, ſo wird das eſſigſaure Salz zerſtört; es entſteht brenzliches Öl, welches das in der Vorlage befindliche Deſtillat brenzlich machen würde. Auch dadurch kann brenzliches Öl und zugleich ſchwefelige Säure entſtehen, wenn dem eſſigſauren Salze (wie dies vorzüglich bei dem aus dem deſtillirten Eſſig bereiteten Kalieſſigſalz der Fall iſt) noch ſchleimige und extractive Stoffe anhängen, auf welche bei verſtärkter Hitze die Schwefelſäure zerlegend einwirkt, brenzliches Öl erzeugt und ſich ſelbſt zur ſchwefeligen Säure desoxydirt. Dieſe Verunreinigungen zu verhüten, thut man wohl, wenn faſt alle Säure übergegangen, und der Rückſtand in der Retorte ſchon ziemlich trocken iſt, die Vorlage, welche das Deſtillat enthält, mit einer neuen zu vertauſchen, wo nun, im Fall ja etwas Öl und ſchwefelige Säure entſtehen ſollte, doch das ſchon erhaltene Deſtillat vor Verunreinigung geſichert bleibt. Doch iſt eine ſo ſtarke Hitze auch gegen das Ende nicht einmal nöthig, wenn ſie gleich auf der andern Seite auch nicht zu ſchwach ſeyn darf, weil die Salzmaſſe die letzten

Antheile der Feuchtigkeit mit großer Kraft zurückhält, bei zu geringer Hitze kryſtalliſirt und ein Zerreißen der Retorte noch vor völliger Beendigung des Proceſſes herbeiführt. Beide Verunreinigungen werden durch Digeſtion und Abdeſtilliren über Braunſtein beſeitigt, indem derſelbe durch ſeinen Sauerſtoff die ſchwefelige Säure zu Schwefelſäure oxydirt, die mit dem zu Oxydul zurückgeführten Braunſtein in Verbindung tritt, das brenzliche aus Kohlen- und Waſſerſtoff beſtehende Öl aber durch ſeinen Sauerſtoff verbrennt und in Kohlenſäure und Waſſer verwandelt. Eine Verunreinigung der Eſſigſäure mit Schwefelſäure kann nicht leicht ſtatt finden, da ſolche von den ſchwefelſauren alkaliſchen Salzen zurückgehalten wird; ſie läßt ſich entdecken, wenn in der vorhero mit deſtillirtem Waſſer verdünnten Eſſigſäure auf Zuſatz des ſalzſauren Baryts ein weißer, unauflöslicher Niederſchlag entſteht. Durch nochmaliges Abdeſtilliren über eine entſprechende Menge eſſigſaures Kali wird die Schwefelſäure entfernt.

Die Deſtillation der Eſſigſäure läßt ſich gleichfalls ſehr gut aus einem Kolben, der mit kurzem Hals und Helm verſehen iſt, vornehmen; man hat dabei nicht nur den Vortheil, daß nichts von der aufſpritzenden Maſſe in die Vorlage gelangt, ſondern die Deſtillation geht auch leichter und ſchneller von ſtatten, als aus einer Retorte. Der Helm wird auf den Kolben auflutirt, die Vorlage aber unlutirt angefügt. Auch bei Anwendung einer Retorte kann die Vorlage unlutirt bleiben, nur muß der Hals der Retorte weit genug in die Vorlage hineinreichen, indem bei Zutritt der Luft die Deſtillation weit ſchneller erfolgt, als in ganz verſchloſſenen Gefäßen.

Ein guter concentrirter Eſſig iſt klar und farblos, von ſtarkem, angenehm ſauren Geruch und ſtark ſaurem Geſchmack, hinterläßt beim Verdunſten in einem Uhrglaſe keinen Rückſtand, und 2 Thε. des nach der Preußiſchen Pharmac. dargeſtellten concentrirten Eſſigs ſättigen 1 Th. kohlenſaures Kali vollſtändig. Der aus Bleizucker bereitete concentrirte Eſſig iſt genau auf Bleigehalt zu prüfen, bevor er in den arzeneilichen Gebrauch gezogen werden darf. Denſelben entdeckt in die Säure getröpfelte Schwefelſäure durch weiße Trübung und entſtehenden weißen Niederſchlag, ſo wie hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas, welches Schwefelblei erzeugt, das der ganzen Flüſſigkeit eine braunſchwarze Farbe mittheilt. Zugleich zeigt der Schwefelwaſſerſtoff auch vorhandene ſchwefelige Säure an, durch Ausſcheidung von Schwefel, indem beim Zuſammentreffen von ſchwefeliger Säure mit Schwefelwaſſerſtoff der Sauerſtoff der erſtern und der Waſſerſtoff des letztern zu Waſſer zuſammentreten, hierdurch der Schwefel aus beiden Verbindungen ſich ausſcheidet und eine weißliche Trübung erzeugt. Iſt der concentrirte Eſſig aus einem mit Pottaſchenkali dargeſtellten Kalieſſigſalz bereitet worden, ſo wird derſelbe, da dann aus der Pottaſche immer etwas ſalzſaures Kali in das eſſigſaure Kali übergeht, eine kleine Menge Salzſäure enthalten, die jedoch als unbedeutend keine weitere Beachtung verdient. Sie wird durch Silberſalpeter angezeigt, der in der Eſſigſäure einen weißen, unauflöslichen Präzipitat hervorbringt. Brenzliches Öl und ſchwefelige Säure gibt der Geruch zu erkennen.

c.) **Acidum aceticum glaciale.** Eisartige oder möglichſt waſſerfreie Eſſigſäure.

Im ganz concentrirten Zuſtande, wo die Eſſigſäure nur das zu ihrem Beſtehen erforderliche Waſſer enthält, wird ſie durch Zerlegung eines waſſerleeren eſſigſauren Salzes, mit einem Überſchuß von Schwefelſäure oder ſtatt derſelben mit doppelt ſchwefelſaurem Kali erhalten. Es ſind hierzu mehrere Vorſchriften gegeben worden.

1.) In einen im Sandbade ſtehenden geräumigen Glaskolben ſchütte man eine beſtimmte Menge Vitriolöl, welche höchſtens $\frac{1}{3}$ des Raums einnehmen darf, lutire einen tubulirten Helm und Vorlage gut an, und lege die Vorlage in kaltes Waſſer oder Schnee. Nach Austrocknen des Lutums ſchütte man durch den Tubulus eben ſo viel an Gewicht, als man Vitriolöl genommen hat, gut ausgetrocknetes Kali oder Natrumeſſigſalz in kleinen Portionen hinzu, und verſchließe nach jedesmaligem Eintragen den Tubulus genau. Iſt alles Salz eingetragen, ſo füge man noch ſoviel Vitriolöl hinzu, als der 3te Theil des gleich im Anfange angewandten beträgt und verwahre nun auch den Tubulus mit naſſer Blaſe. Die Eſſigſäure geht ohne Anwendung von äußerer Wärme ſchon größtentheils als graue Nebel über, die ſich in der Vorlage zu Tropfen verdichten, erſcheinen dieſe langſamer, ſo erwärme man die Sandkapelle mäßig und halte damit ſo lange an, als die Säure langſam in Tropfen und in Begleitung grauer Nebel übergeht. Hören dieſe bei gleichförmig erhaltener Temperatur auf, ſo iſt die Vorlage abzunehmen und der Inhalt, der jetzt die ganz concentrirteſte Eſſigſäure darſtellt, in mit gut ſchließenden Glasſtöpſeln verſehene Gläſer zu füllen, die an einem kühlen Ort aufzubewahren ſind. Setzt man nach wieder angefügter Vorlage die Deſtillation weiter fort, ſo erſcheint nun eine ſchwächere Säure, die zu einem andern Zwecke zu verwenden iſt. Enthält die zuerſt erhaltene Säure ſchwefelige Säure, ſo reinigt man ſie davon durch Abziehen über $\frac{1}{16}$ Theil feingepulverten Braunſtein und eben ſo viel des angewendeten Salzes in einer der oben beſchriebenen ähnlichen Deſtillirgeräthſchaft.

2.) Man vermenge 3 Theile eſſigſaures Natrum, das völlig ausgetrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben worden iſt, ſehr genau mit 8 bis 9 Theilen des zuvor wohlgetrockneten und ebenfalls fein zerriebenen ſauren ſchwefelſauren Kalis, ſchütte das Gemenge in eine, mit einer trockenen Vorlage verſehene, Glasretorte und deſtillire es bei gelinder Wärme im Sandbade. Die Eſſigſäure geht, ſelbſt bei ſchwachem Feuer, ſehr geſchwind über, und man erhält beinahe 2 Theile der ſtärkſten Eſſigſäure.

3.) In eine Tubulatretorte gebe man eine beliebige Menge waſſerfreies eſſigſaures Bleioxyd, übergieße es mit der Hälfte Vitriolöl und rühre die Maſſe mit einem Glasſtabe gut um, damit das Salz und die Säure auf allen Puncten mit einander in Berührung kommen. Die Retorte muß vorher an eine trockne Vorlage angepaßt, und die Fugen mit naſſer Blaſe verbunden werden, und dieſe auch wieder trocken ſeyn, ehe man Salz und Säure hineinbringt.

Die Retorte wird hierauf in einem Sandbade bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher die Säure theils in Dampfgeſtalt, theils in einzelnen, nicht zu ſchnell auf einander folgenden, Tropfen übergeht. Dieſen Grad erhält man gleichförmig ſo lange, bis nichts mehr deſtillirt. Von der etwa beigemengten ſchwefeligen Säure iſt das Deſtillat durch Abziehen über Braunſtein zu reinigen. Aus 20 Thn. waſſerleerem Bleiſalz werden nahe 7 The. ſtarker Eſſigſäure erhalten.

Der Bleizucker verwittert zwar bei 30—40° R. vollkommen; erfordert aber hierzu lange Zeit; im luftleeren Raum zerfällt er dagegen ſchnell zu einem feinen Mehl. Wird er über gelindem Feuer vorſichtig erhitzt, ohne daß er zum Schmelzen kommt, ſo verflüchtiget ſich ſein Kryſtallwaſſer ebenfalls leicht.

4.) Die beſte Bereitungsmethode ſolcher Eſſigſäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine feſte Form beſitzt, iſt nach Sebille-Auger (Journ. de Chimie med. VIII. 233) aus eſſigſaurem Natrum und Schwefelſäure. Letztere wird vor der Anwendung zum Kochen erhitzt, um ſie von allem eingeſogenen Waſſer zu befreien. Das eſſigſaure Natrum läßt man verwittern, pulvert es und trocknet es noch weiter in einem gußeiſernen Keſſel aus, mit der Vorſicht, daß es nicht ſchmilzt, worauf man 3 Theile eſſigſaures Natrum mit 9,7 Th. concentrirter Schwefelſäure in einem völlig trocknen Apparat deſtillirt.

5.) Eine ganz concentrirte Eſſigſäure wird auch durch trockne Deſtillation des Grünſpans oder des neutralen eſſigſauren Kupferoxydes erhalten, wenn man in einer Retorte mit angelegter Vorlage dieſe Salze ſo lange erhitzt, bis zuletzt beim Glühen des Bodens der Retorte nichts mehr übergeht. Die Eſſigſäure des Kupferſalzes theilt ſich hierbei in 2 Theile. Der eine bemächtigt ſich des Sauerſtoffs aus dem Kupferoxyd, was die Entſtehung von Waſſer, Gasarten, metalliſchem Kupfer und andern Stoffen mehr zur Folge hat; der andre, welcher frei wird, verbindet ſich mit dem gebildeten Waſſer, erhebt ſich in dicken Dämpfen und verdichtet ſich in der Vorlage. Die Säure iſt aber mit Kupfer verunreinigt, wovon ſie durch eine zweite Deſtillation gereinigt werden muß.

Die nach den Verfahrungsarten 1—4 gewonnene Eſſigſäure befindet ſich im höchſten Grade der Concentration. Die zur Zerlegung der eſſigſauren Salze im Überſchuß angewandte Schwefelſäure hält das Waſſer bis auf den Theil, den die Eſſigſäure zu ihrem Beſtehen erfordert, zurück, ſo daß die Säure im möglichſt entwäſſerten Zuſtande überdeſtillirt. Kommt doppelt ſchwefelſaures Kali mit eſſigſaurem Natrum bei höherer Temperatur zuſammen, ſo verbindet ſich das 2te Verhältniß Schwefelſäure mit dem Natrum des eſſigſauren Natrums, es entſteht neutrales, ſchwefelſaures Kali, ſchwefelſaures Natrum, und die freigewordene Eſſigſäure geht über. Das ſaure ſchwefelſaure Kali bietet der Eſſigſäure das nöthige Hydratwaſſer dar; iſt erſteres jedoch völlig waſſerleer, ſo bildet ſich letzteres durch Zerſetzung eines Theils Eſſigſäure aus dieſer ſelbſt.

Ohnerachtet ſich nun dieſer zum Beſtehen der Eſſigſäure nothwendige Antheil Waſſer nicht von derſelben trennen läßt, ohne daß ſie in ihre Beſtandtheile zerfällt, ſo ſcheint es doch, daß ſie unter gewiſſen Umſtänden auch ohne die-

ſen Antheil Waſſer exiſtiren könne; wenigſtens berechtigt Alles dazu, **Prieſtley's** (Verſuche und Beobachtungen B. 2. S. 32.) **vegetabiliſche ſaure Luft** für völlig **waſſerfreie** Eſſigſäure zu erklären. In dieſem Zuſtande iſt ſie aber wenig unterſucht worden, und wir kennen ſie nur mit mehr oder weniger Waſſer verbunden, als tropfbarflüſſige Säure.

Die ſtärkſte Eſſigſäure iſt bei gewöhnlicher Temperatur eine farbloſe an der Luft rauchende Flüſſigkeit von ſehr ſtechendem Geruch, kauſtiſch ſaurem Geſchmack, die Haut angreifend. Sie röthet Lacmus nicht, ſondern erſt dann, wenn ſie mit Waſſer verdünnt wird. Wird ihr Dampf unvorſichtig eingeſogen, ſo greift ſie die Naſenöffnungen und Augen ſchmerzhaft an; im Magen gebracht, wirkt ſie gleich einem kauſtiſchen Gift. Damit befeuchtete Leinwand, 5 Minuten lang auf die Haut gelegt, bringt dieſelbe Röthe hervor, als ein gewöhnlicher Senfteig. In niederer Temperatur, beſonders beim Öffnen des Gefäßes und Schütteln, kryſtalliſirt ſie zu einer blättrigen, kryſtalliniſchen Maſſe, welche erſt bei + 10 in den flüſſigen Zuſtand zurückkehrt. Einem Druck von 400 Atmoſphären ausgeſetzt, wird ſie in eine feſte ſehr ſchön kryſtalliſirte Säure und in eine etwa $\frac{1}{10}$ betragende ſehr wenig ſaure Flüſſigkeit geſchieden. Ihr Siedpunkt liegt unter dem des Waſſers, ſteigt aber mit ihrer Verdünnung. Sie verflüchtiget ſich ohne Zerſetzung, entzündet ſich bei Annäherung eines flammenden Körpers mit leichter blauer Flamme und gibt als Produkte des Verbrennens Kohlenſäure und Waſſer. Ihr ſpec. Gew. iſt 1,063. Sie miſcht ſich mit Waſſer in jedem Verhältniſſe, und zwar mit Verdichtung und Wärmeentwicklung, wobei ihr ſpeciſiſches Gewicht anfangs zunimmt, bei einem gewiſſen Grade der Verdünnung das Maximum erreicht und dann bei weiterer Verdünnung fortdauernd abnimmt. Aus der Luft zieht ſie Feuchtigkeit an, löſt ſich in Äther und Alkohol und iſt anderſeits ein Auflöſungsmittel für viele organiſche Stoffe, z. B. Kampher, den ſie in reichlicher Menge auflöſt, Pflanzenleim, Gummiharze, flüchtiges Öl, Farbeſtoffe u. ſ. w. Auf fette Öle, die ſie blos verdickt, thieriſches Fett, Eiweißſtoff und Faſerſtoff hat ſie keine auflöſende Kraft; Milch, Blut und Blutwaſſer bringt ſie augenblicklich zum Gerinnen. Durch Salpeterſäure erleidet ſie eine Zerſetzung; Chlor verwandelt ſie in eine kryſtalliniſche ſaure Subſtanz und in eine ſaure Flüſſigkeit (Crells Ann. 1793. 223. Bibl. univ. 1832. 134), Schwefelſäure iſt ohne Einwirkung auf ſie. Merkwürdig iſt das Verhalten des Eiseſſigs zu kohlenſaurer Kalkerde; wurde er mit derſelben in Berührung geſetzt, ſo erfolgte nicht die geringſte Einwirkung; ſelbſt nach Monaten hatte ſich nicht ein einziges Bläschen entwickelt; das Salz auf einem Filter mit Alkohol ausgewaſchen, hatte nichts von ſeinem Gewicht verloren. Auch wenn das Gemenge zum Kochen erhitzt wurde, blieb die kohlenſaure Kalkerde ungeändert. Dagegen löſte ſich Ätzkalk ſogleich auf und es bildete ſich eſſigſaure Kalkerde. Kohlenſaures Kali, Natrum, Blei, Zink, Strontianerde, Baryterde zerſetzten ſich durch die Säure, die 3 letztern aber äußerſt langſam. Die verdünnte Eſſigſäure zerſetzt jedoch in allen Fällen die kohlenſauren Salze mit großer Heftigkeit. Wird aber die kryſtalliſirte Eſſigſäure im Alkohol gelöſt, ſo iſt ſie nicht im Stande, die er-

wähnten kohlenſauren Salze zu zerſetzen, erlangt jedoch dieſe Eigenſchaft, wenn man dem Gemenge Waſſer zuſetzt (Centr. B. 1833. 13). Beim Durchtreiben der ſtärkſten Eſſigſäure in Dampfgeſtalt durch ein glühendes eiſernes Rohr, zerfällt ſie ganz in kohlenſaures Gas und Kohlenwaſſerſtoffgas. Sie beſteht im waſſerfreien Zuſtande, wie ſie in den Salzen enthalten iſt, aus 47,16 Kohlenſtoff, 5,85 Waſſerſtoff und 46,99 Sauerſtoff = (4 At. Kohlenſtoff, 6 At. Waſſerſtoff, 3 At. Sauerſtoff.)

Mit den Baſen verbindet ſich die Eſſigſäure zu eigenthümlichen Salzen; ſie ſättigt mehr Kali, als die ſtärkſte Salpeterſäure. Die meiſten eſſigſauren Salze ſind leicht in Waſſer löslich; ihre Auflöſung zerſetzt ſich bei Luftzutritt von ſelbſt. Mit Vitriolöl übergoſſen, entwickeln ſie eſſigſaure Dämpfe. In der Hitze werden ſie mit Ausnahme des eſſigſauren Ammoniaks (das ſich unzerſetzt verflüchtigt) zerſtört; ſie zerfallen nemlich in Eſſigſäure, kohlenſaures Gas, Kohlenwaſſerſtoffgas, brenzliches Öl, Brenzeſſiggeiſt und in Kohle, die mit kohlenſaurer oder reiner Baſis oder auch reduzirtem Metall gemengt, im Rückſtande bleibt. Je größer die Affinität der Eſſigſäure zur Baſis iſt, deſto mehr Brenzeſſiggeiſt und deſto weniger unzerſetzte Säure deſtillirt über. Geſchieht aber die trockne Deſtillation der eſſigſauren Salze innerhalb einer gemäßigten abgemeſſenen Temperatur, ſo ſind die Zerlegungsprodukte nur Kohlenſäure, welche mit der Baſe des Salzes verbunden bleibt, und Brenzeſſiggeiſt, welcher übergeht. Die verdünnte Eiſenchloridauflöſung färbt ſich auf Zuſatz eines eſſigſauren Salzes gelblich roth, welche Färbung aber Salzſäure wieder vernichtet; dagegen die durch Mekon- und Schwefelblauſäure hervorgebrachte Röthung durch Salzſäure nicht verändert wird.

Eine Auflöſung verſchiedener ätheriſcher Öle in der ſtärkſten Eſſigſäure dient als Riech- und Räucherungsmittel bei anſteckenden Krankheiten. Hierzu iſt aber nur die möglichſt waſſerleere Säure tauglich, denn nur dieſe löſt die vorgeſchriebene Menge Öl vollkommen auf; auch müſſen die hierzu beſtimmten käuflichen Öle vorher einer Deſtillation unterworfen werden, ſonſt wird der Zweck ebenfalls nicht erreicht.

Verunreinigungen der Eſſigſäure laſſen ſich, wie bei Acetum concentr. angegeben worden, erkennen. Enthält ſie mehr Waſſer, als zu ihrem Beſtehen gehört, ſo kryſtalliſirt ſie nicht mehr bei der angegebenen Temperatur. Am beſten läßt ſich die Stärke der Eſſigſäure durch Sättigung einer beſtimmten Quantität geglühten kohlenſauren Natrums beſtimmen. 20 Gran dieſes Salzes löſt man in der 10fachen Menge deſtillirten Waſſers auf und fügt von einer gewogenen Menge der zu prüfenden, und ebenfalls mit der 10fachen Menge Waſſer verdünnten Eſſigſäure ſo lange tropfenweiſe hinzu, bis Lakmus ſich zu röthen anfängt. Man wiegt hierauf die verbrauchte Menge Säure und beſtimmt daraus den wahren Säuregehalt der geprüften Säure. Reines geglühtes kohlenſaures Natrum erfordert nahe ſein gleiches Gewicht waſſerleerer Eſſigſäure zur Sättigung.

Die Eſſigſäure findet ſich nach der Äpfelſäure unter allen Pflanzenſäuren am häufigſten ſchon gebildet in der Natur. Sie iſt im Safte vieler Pflan-

zen, theils frei, theils mit Kali und Kalkerde verbunden, enthalten. Der menſchliche Schweiß und Urin, die Milch der Thiere, enthalten ebenfalls Eſſigſäure und ſie erzeugt ſich im Magen bei ſchlechter Verdauung (Berzelius erklärt jedoch die in der Milch und im Magenſaft enthaltene Säure für Milchſäure. In den ſauren Molken iſt dagegen nach Buchners Erfahrungen neben Milchſäure auch Eſſigſäure enthalten.) Sie iſt ferner eins der Produkte der trocknen Deſtillation faſt aller organiſchen Stoffe, wird im Proceſſe der ſauren Gährung durch Oxydation des Alkohols erzeugt, ſo wie ſie ſich auch bildet, wenn vegetabiliſche Stoffe mit Schwefelſäure behandelt werden.

Der Brenzeſſiggeiſt, ein ausſchließliches Produkt der trocknen Deſtillation eſſigſaurer Salze, erzeugt ſich am reichlichſten aus dem Bleizucker, wenn dieſer in einer Deſtillirgeräthſchaft erhitzt wird. Er erſcheint, nachdem er durch Alkali von der anhängenden Säure befreit und nochmals deſtillirt worden, als eine farbloſe Flüſſigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruch, der keine Ähnlichkeit mit dem des Äthers oder Alkohols hat, entfernt jedoch dem der Eſſignaphtha nahe kommt. Er iſt leicht entzündlich, brennt mit ſtark leuchtender Flamme und löſt ſich in allen Verhältniſſen in Waſſer, Alkohol und Äther auf.

d.) Acidum aceticum pyro-lignosum. Brenzliche Holzeſſigſäure.

Wenn man einen trocknen Pflanzenkörper, z. B. Holzſpäne, in einer Retorte mit angefügter Vorlage allmählig bis zum Glühen erhitzt, welchen Proceß man die trockne Deſtillation, und wenn die Hitze ſo lange fortgeſetzt worden, bis ſich nichts mehr aus dem Körper entbindet, die Verkohlung nennt, ſo entwickeln ſich daraus Gasarten und Dämpfe, welche letztere zuerſt als Nebel erſcheinen, aber in der kalten Vorlage ſich zu zwei tropfbaren Flüſſigkeiten, verdichten. Die eine iſt brandiges oder brenzliches Öl (Oleum empyreumaticum), welches anfangs gelbbraun, dünnflüſſig und ſpecifiſch leichter als Waſſer iſt; im Fortgange der Deſtillation aber dunkelbrauner, dicklicher, ſpecifiſch ſchwerer, ja zuletzt ganz ſchwarz und ſo zähe pechartig erſcheint, daß es nicht mehr abfließen kann. Dieſes pechartige Öl wird von dem zuerſt übergegangenen, wenn Beide zuſammen kommen, aufgelöſt und das Gemiſch mit der allgemeinen Benennung Holztheer bezeichnet. Die andere iſt brandige (d. h. brenzliches Öl enthaltende) Säure. Sie kann durch einen Scheidetrichter von dem Öl geſondert werden, wo ſie dann eine dunkelbraune Farbe beſitzt und rohe Holzſäure genannt wird. Der Holztheer iſt übrigens, wie bei dem Artikel brenzliches Öl näher erörtert werden ſoll, ein Gemenge aus vielerlei Stoffen, die dann auch Beſtandtheile der Holzeſſigſäure ſind. Gleich anfangs und während der ganzen Deſtillation des Holzes entbindet ſich eine beträchtliche Menge Gas, das aus einem Gemenge von kohlenſaurem, Kohlenoxyd- und gekohltem Waſſerſtoffgas beſteht. Alle dieſe bei der trockenen Deſtillation eines organiſchen Stoffes zum Vorſchein kommenden Producte ſind aus dem Kohlen-, Waſſer- und Sauerſtoff deſſelben entſtanden und bilden theils binäre, theils ternäre Zuſammenſetzungen.

Der rohe Holzeſſig wirkt ſchon in kleinen Doſen als ein ſtarkes Gift, welche giftige Eigenſchaft einem eigenthümlichen, im brandigen Öl enthaltenen, Stoffe zukommt. Sein ausgezeichnet fäulnißwidriges Vermögen verdankt er ebenfalls einem aus dem brandigen Öl aufgenommenen Stoff, dem Kreoſot, wie ſpäter gezeigt werden wird. Wenn von dem rohen Holzeſſig, nachdem das aufſchwimmende Öl mechaniſch getrennt worden, aus einer Retorte bei gelindem Feuer ¾ in die Vorlage überdeſtillirt werden, ſo iſt das Deſtillat die rectificirte Holzſäure (Acidum pyrolignosum rectificatum. Dieſe hat eine gelbe Farbe, ſtarken, unangenehmen, brandigen Geruch und ſchmeckt höchſt widrig, ſauer und nach Rauch. Sie verhält ſich übrigens als Eſſigſäure, die noch immer viel brenzliches Öl enthält.

Die Holzſäure wird häufig als Nebenprodukt gewonnen, beim Verkohlen des Holzes in den Kohlenmeilern, in welchen Kanäle angebracht ſind, wo ſich die Dämpfe verdichten können.

Es ſind viele Verſuche gemacht worden, den Holzeſſig zum ökonomiſchen Gebrauch tauglich zu machen, und dieſer Zweck bald mehr bald weniger erreicht worden. Indeſſen ſind alle bekanntgewordenen Reinigungsmethoden weitläuftig und koſtſpielig, und da jetzt die früheren Verfahrungsarten, durch ſaure Gährung Eſſig zu gewinnen, ſo ſehr vereinfacht wurden, ſo hat man jene Reinigung des Holzeſſigs faſt überall wieder aufgegeben. Eine der beſſeren Methoden zur Reinigung des Holzeſſigs war dieſe, daß man den rectificirten Holzeſſig mit kohlenſaurer Kalkerde ſättigte, durch Glauberſalz den Kalk als Gyps ausfällte, das gebildete eſſigſaure Natrum zur Trockne abdunſtete, es bis zur Zerſtörung der brenzlichen Theile erhitzte, ohne die Eſſigſäure durch zu ſtarke Hitze zu zerſetzen, das Salz wieder in Waſſer auflöſte, kryſtalliſiren ließ und endlich durch verdünnte Schwefelſäure in einem Deſtillirapparate die Eſſigſäure abſchied; oder daß man nach Berzelius (Jahresber. V. 257) dem ſchon auf gewöhnliche Weiſe gereinigten Holzeſſig durch Blutlaugenkohle den letzten Antheil des brenzlichen Öls entzog. Weniger dem Zweck entſprechend, eine reine Säure darzuſtellen, war die Behandlung der Holzſäure mit Braunſtein und Vitriolöl, wodurch die Zerſtörung des brenzlichen Öls nur unvollkommen gelang.

Ammoniacum aceticum. Acetas Ammoniacus.
Eſſigſaures Ammoniak.

Das eſſigſaure Ammoniak iſt nur im flüſſigen Zuſtande als Arzneimittel gebräuchlich. Der Entdecker deſſelben iſt nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, Boerhave, ſondern Raymund Minder, Leibarzt des Kaiſers Matthias, der bereits 1621 verſtarb, mithin 100 Jahre vor Boerhave gelebt hat (Stollens Hiſtorie der Arzeneigelahrtheit. Jena 1731) dem zu Ehren es auch die Benennung Mindersgeiſt (Spiritus Mindereri) erhielt. Die urſprüngliche Bereitung desſelben beſtand darin, daß man kohlenſaures Ammoniak mit deſtillirtem Eſſig ſättigte, wo aber nur ein ſehr ver-

dünntes und wegen des verſchiedenen Säuregehaltes des Letztern auch im Gehalt an eſſigſaurem Ammoniak ungleiches Präparat erhalten wurde. Um daher dieſer Ungleichheit abzuhelfen und ein gleichförmiges Mittel zu erzielen, gab die Preußiſche Pharmacop. vom Jahr 1799 die Vorſchrift, 3 Unzen trockenes, kohlenſaures Ammoniak mit concentrirter Eſſigſäure zu ſättigen und die neutrale Flüſſigkeit mit ſo viel Waſſer zu verdünnen, daß das Gewicht des Ganzen 24 Unzen betrage. Da aber, wie in dem Artikel kohlenſaures Ammoniak gezeigt werden wird, das im Handel vorkommende officinelle kohlenſaure Ammoniak öfters Bicarbonat beigemengt enthält, und dann eine damit dargeſtellte eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit ebenfalls an Salzgehalt ſich nicht immer gleich ſeyn kann, ſo hat die neueſte Ausgabe jener Pharmacop. die Bereitung des genannten Präparats dahin abgeändert, daß ſie vorſchreibt, die officinelle Aetzammoniakflüſſigkeit von 0,96 ſpec. Gew. mit concentrirter Eſſigſäure zu ſättigen und die neutrale Flüſſigkeit ohne Waſſerzuſatz als Liquor Ammonii acetici aufzubewahren. Allein auch dieſe Vorſchrift, welche zuerſt im Berliner Jahrbuch der Pharmacie vor mehr als 20 Jahren gegeben wurde, liefert kein Präparat von ſtets gleichem Salzgehalt, auch beſitzt es immer einen von Salmiakgeiſt herrührenden Beigeruch, der erſt vor ſeinem Gebrauch durch Filtriren über gereinigtes Kohlenpulver entfernt werden muß. Eine eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit von ſtets gleichem Salzgehalt kann nur dadurch erhalten werden, daß man das trockne eſſigſaure Ammoniak in einer beſtimmten Menge deſtillirten Waſſers auflöſt. Nach der Bairiſchen Pharmacop. iſt die eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit, die unter dem Namen Acetas Ammoniae liquidus aufgeführt wird, durch Sättigung einer beliebigen Menge zerriebenen kohlenſauren Ammoniaks mit concentrirter Eſſigſäure darzuſtellen, doch ſoll die Eſſigſäure leicht vorſchlagen. Um hier unterſcheiden zu können, ob die ſaure Reaction durch Eſſigſäure hervorgebracht werde und nicht von der Kohlenſäure herrühre, die ſich immer noch in der Flüſſigkeit aufgelöſt befindet, muß aus einer Probe der Flüſſigkeit die Kohlenſäure durch Erwärmung ausgetrieben, und dann erſt mit Lakmuspapier geprüft werden; wird jetzt daſſelbe geröthet, ſo iſt freie Eſſigſäure vorhanden. Durch Verdünnung der auf dieſe Weiſe dargeſtellten eſſigſauren Ammoniakflüſſigkeit mit der gleichen Menge Waſſer, entſteht die verdünnte eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit (Acetas Ammoniae liquidus dilutus), die an die Stelle des Spiritus Mindereri geſetzt wurde. Dieſe und die Vorſchrift der älteren Preußiſchen Pharmacop. ſind zur Darſtellung des mehrerwähnten Präparats zweckmäßiger, als wenn daſſelbe durch Sättigung der Ätzammoniakflüſſigkeit mit Eſſigſäure bereitet wird. Es hat dann von der darin aufgelöſten Kohlenſäure nicht nur einen erfriſchenden Geſchmack, ſondern iſt auch dem Verderben weniger ausgeſetzt. Auch kommt noch in Betracht, daß die Verſchiedenheit des kohlenſauren Ammoniaks hinſichtlich ſeines Gehalts an Kohlenſäure nicht ſo groß iſt, daß dadurch eine große Verſchiedenheit der eſſigſauren Ammoniakflüſſigkeit an feſtem Salzgehalt hervorgebracht werden könnte.

Beim Übergießen des kohlenſauren Ammoniaks mit Eſſigſäure tritt letztere an erſteres, damit eſſigſaures Ammoniak bildend, welches im Waſſer aufgelöſt bleibt, während die freigewordene Kohlenſäure zum Theil gasförmig entweicht, zum Theil aber von der Flüſſigkeit aufgenommen wird, dieſer die Eigenſchaft ertheilend, auch bei vollkommener Neutraliſation das Lakmuspapier vorübergehend zu röthen. Bei dieſer Sättigung entſteht bedeutende Kälte, weil die Kohlenſäure, um als Gas auftreten zu können, viel Wärme nöthig hat, die der Umgebung entzogen wird. Dagegen tritt eine Temperaturerhöhung ein bei Sättigung der Säure mit Ätzammoniak, weil beide Flüſſigkeiten mehr Wärme enthalten, als in das neue Präparat eingeht.

Die eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit, welche nach Angabe der früheren Preußiſchen Pharmac. bereitet wurde, und die verdünnte eſſigſaure Ammoniakfl. der Bairiſchen Pharmacop., kommen hinſichtlich ihres Gehalts an feſtem Salz faſt ganz miteinander überein. Die erſtere hat ein ſpecifiſches Gewicht von 1,030—1,040 und die Eigenſchwere der letztern beträgt 1,040. Nur iſt noch zu bemerken, daß bei Befolgung der Vorſchrift, welche die Bairiſche Pharmacop. gegeben hat, auch die concentrirte Eſſigſäure nach Anleitung jener Pharmacop. bereitet ſeyn muß, wenn das Mittel ſtets gleichförmig ausfallen ſoll. Die Eſſigſäure wird nach derſelben aus einer Miſchung von 15 Theilen Bleizucker, 4½ Th. Vitriol und 7½ Th. Waſſer durch Deſtillation bis zur Trockne dargeſtellt. Der mit deſtillirtem Eſſig nach der älteren Methode bereitete Spir. minderer. enthält nach Buchholz beinahe 5mal weniger feſtes eſſigſaures Ammoniak als die nach obigen Vorſchriften dargeſtellte eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit. Eine neue Methode, dieſes Präparat zu bereiten, hat Ferrari (Ph. Central B. 1835. S. 238). angegeben. Man nehme Bleizucker 2 Pfund, Acet. destill. 6 Pfund, kohlenſaure Ammoniaklöſung von 13° B. 1 Pfund. Man löſe den Bleizucker in dem Eſſig auf und füge nach und nach in kleinen Mengen das Ammoniak zu, bis ſich das kohlenſaure Blei völlig niedergeſchlagen hat. Die Flüſſigkeit wird abfiltrirt und zeigt ſich bei der Prüfung bleifrei; ſie wiegt etwas weniges mehr als 5° B., oder muß, wenn ſie dieſen Grad nicht beſitzt, durch Concentration dahin gebracht werden.

Die eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit hat einen ſalzig erwärmenden, etwas ſtechenden, einer Miſchung aus Zucker und Salpeter ähnlichen Geſchmack und eigenthümlichen Geruch. Alkohol läßt ſich ohne Trübung damit vermiſchen; Ätzalkalien entwickeln daraus Ammoniak, Vitriolöl beim Erhitzen Eſſigſäure, die beide ſchon durch den Geruch bemerkbar ſind. Ätzſublimat verurſacht darin Trübung, nach einiger Zeit ſetzt ſich dann eine weiße voluminöſe perlmutterartig glänzende Materie ab, ein aus Ammoniak, Eſſigſäure und Queckſilberoxyd beſtehendes Doppelſalz In einer ganz damit angefüllten Flaſche läßt ſich das flüſſige eſſigſaure Ammoniak ohne Veränderung ſehr lange aufbewahren; bei halbvollen Gefäßen aber und bei veränderlicher Temperatur tritt allmählig Zerſetzung ein, wobei ſich kohlenſaures Ammoniak nebſt einer ſchleimigen, der Eſſighefe ähnlichen Subſtanz erzeugt. In der Wärme muß es ſich vollſtändig verflüchtigen, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Ein aus einem

Gemenge von kohlenſaurem Kali, Salmiak und Eſſig erkünſtelter Mindersgeiſt läßt beim Verdunſten Digeſtivſalz im Rückſtand. Das mit deſtillirtem Eſſig dargeſtellte Präparat unterſcheidet ſich durch ſein geringeres ſpec. Gewicht, ſeinen ſchwach ſalzigen, faden Geſchmack und ſchnellere Zerſetzbarkeit von dem nach obigen Vorſchriften bereiteten flüſſigen eſſigſauren Ammoniak.

Ein gut bereitetes Präparat muß die angegebenen Eigenſchaften beſitzen; es darf durch Schwefelwaſſerſtoffſäure nicht braun oder ſchwarzbraun gefärbt und gefällt werden, wodurch Kupfer oder Blei oder Zinn angezeigt würde. Iſt Kupfer vorhanden, ſo entſteht in der mit ſehr wenig Eſſigſäure verſetzten Flüſſigkeit mit Cyaneiſenkalium ein rother Niederſchlag; auch ſcheidet ein hineingeſtellter blanker eiſerner Spatel reguliniſches Kupfer aus. Eſſigſaures Silber- und eſſigſaure Barytauflöſung dürfen keine Niederſchläge, die ſalz- und ſchwefelſaure Salze anzeigen würden, hervorbringen; geringe Spuren dieſer Salze machen jedoch das Präparat nicht verwerflich. Iſt der Mindersgeiſt aus kohlenſaurem Ammoniak mit ſchwachem deſtillirten Eſſig bereitet worden, ſo kann ſich leicht neben dem eſſigſauren Ammoniak auch 2fach kohlenſaures Ammoniak in der Flüſſigkeit gebildet haben, die dann weder auf Lakmus- noch auf Kurkumepapier reagirt, aber mit Säuren aufbrauſt. Das eſſigſaure Ammoniak kann in feſter Form durchs Verdunſten der eſſigſauren Ammoniakflüſſigkeit erhalten werden. Es kryſtalliſirt in ſpießigten Kryſtallen. Läßt man trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung in ganz ſtarke Eſſigſäure einſtrömen, ſo entwickelt ſich ſo viel Wärme, daß die Flüſſigkeit ganz heiß wird und erſt nach einiger Zeit zu feſtem eſſigſauren Ammoniak erſtarrt. Auf dem Wege der doppelten Verwandtſchaft läßt ſich dieſes Salz darſtellen, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen gepülvertem Salmiak und eſſigſaurer Kalkerde, oder aus 1 Th. Salmiak und 2 Th. Bleizucker der Sublimation aus einer Retorte unterwirft. Beide Salze tauſchen in höherer Temperatur ihre Beſtandtheile gegenſeitig aus, ſo daß im erſten Fall Chlorcalcium und eſſigſaures Ammoniak, im zweiten Fall letzteres Salz und Chlorblei entſtehen; das eſſigſaure Ammoniak als ein flüchtiges Salz ſublimirt ſich in leichten Flocken, während Chlorcalcium oder Chlorblei als feuerbeſtändige Stoffe im Rückſtande bleiben. Das feſte eſſigſaure Ammoniak beſteht aus gleichen Atomen Eſſigſäure und Ammoniak.

Kali aceticum. Acetas kalicus. Terra foliata tartari.
Eſſigſaures Kali. Geblätterte Weinſteinerde.

Das eſſigſaure Kali kann ſowohl durch unmittelbare Vereinigung ſeiner Beſtandtheile, indem man deſtillirten oder concentrirten Eſſig mit kohlenſaurem Kali ſättiget, als auch durch doppelte Wahlverwandtſchaft aus Bleizucker mittelſt kohlenſaurem oder ſchwefelſaurem Kali bereitet werden.

1.) Man löſe gereinigtes kohlenſaures Kali in der erforderlichen Menge Waſſer auf und gieße die Auflöſung in klaren, deſtillirten erwärmten Eſſig, bis der Sättigungspunkt erreicht iſt, ſetze dann noch etwas deſtillirten Eſſig

hinzu, damit durch dieſen Säureüberſchuß die Reaction des Kali auf die im deſtillirten Eſſig immer noch befindlichen färbenden Stoffe und deren dunklere Färbung verhindert werde. Die Lauge iſt jetzt unter öfterm Zuſatz von etwas deſtillirtem Eſſig, damit die Säure ſtets vorwaltend bleibe, bis zum Salzhäutchen abzudampfen, hierauf einige Tage an einen kühlen Ort zu ſtellen, wo ſich die dem Kali beigemengt geweſenen fremden Salze herauskryſtalliſiren, die klare Lauge abzugießen, der trübe Reſt aber durch ein dichtes Colatorium zu ſeihen und nun ſämmtliche Salzlauge unter fortwährendem Zuſatz von wenig deſtillirtem Eſſig, zuletzt in einer Porcellanſchale zur Trockne zu bringen, unter beſtändigem Zerdrücken der ſich zuſammenballenden Salzmaſſe. Noch warm muß das erhaltene eſſigſaure Kali in ebenfalls vorher erwärmte Gläſer gefüllt und dieſe gut verſchloſſen werden.

Wird bei dieſer Bereitung des eſſigſauren Kalis die umgekehrte Weiſe befolgt, nemlich zu der Auflöſung des Kali die Eſſigſäure allmählig zugeſetzt, ſo erſcheint das Salz weit mehr gefärbt, indem das freie kohlenſaure Kali den in deſtillirtem Eſſig enthaltenen organiſchen Stoffen eine dunkelbraune, beinahe ſchwarze Farbe ertheilt. Es iſt überhaupt bei Darſtellung dieſes Salzes die größtmöglichſte Reinlichkeit zu beobachten, indem es ſo äußerſt auflöslich auf alle organiſche Stoffe wirkt und dadurch gefärbt erſcheint. Es dürfen auch keine andern Gefäße als zinnerne, Porcellan- oder Glasgeſchirre angewendet werden, und zum Umrühren iſt ſich eines ſilbernen, oder eines gut ausgekochten weißbuchenen, aber keines eiſernen Spatels zu bedienen, auch iſt das Abdampfen an einem vor Staub geſicherten Ort vorzunehmen; das gänzliche Abdampfen des Salzes aber nicht in einem zinnernen Keſſel, ſondern in einer Porcellanſchale zu vollenden, damit das Salz wegen der Leichtflüſſigkeit des Zinnes nicht mit demſelben verunreiniget werde. Allein ſelbſt bei der größtmöglichſten Vorſicht erſcheint das Salz ſtets gelblich oder braungelb gefärbt; wird das nur wenig gefärbte Salz einige Tage dem Sonnenlichte ausgeſetzt, ſo entfärbt es ſich faſt ganz; iſt es aber ſtärker gefärbt, ſo kann es durch Wiederauflöſen in Waſſer, Kochen mit ausgeglühtem Kohlenpulver, nachheriges Abfiltriren der Lauge, ſchwache Überſättigung mit concentrirter Eſſigſäure und Verdunſten der Flüſſigkeit zur Trockne, gereiniget werden. Auch durch ſchnelles Schmelzen des gefärbten Salzes in einer erhitzten eiſernen Pfanne, bis es wie ein dünner Brei fließt, laſſen ſich die färbenden Stoffe zerſtören. Wird hierauf das geſchmolzene Salz in Waſſer aufgelöſt, ſo bleiben die zerſtörten färbenden Stoffe als Schlamm auf dem Filter zurück; da aber durch die ſtattgefundene Hitze ebenfalls etwas Eſſigſäure zerſtört wird, ſo muß die alkaliſch reagirende Flüſſigkeit wieder mit concentrirter Eſſigſäure, nicht aber mit deſtillirtem Eſſig, der das Salz wieder färben würde, geſättigt und dann zur Trockne gebracht werden.

2.) Eine in einer Porzellanſchale erwärmte Auflöſung von 1 Th. gereinigtem kohlenſauren Kali in 2 Th. Waſſer wird unter beſtändigem Umrühren nach und nach mit concentrirter Eſſigſäure etwas überſättigt, die entſtandene Salzlauge 24 Stunden lang an einen kühlen Ort geſtellt, dann von den ſich

etwa ausgeſchiedenen fremden Salzkryſtallen abfiltrirt und bei anfangs lebhaftem, ſobald aber ein Salzhäutchen erſcheint, mäßigem Feuer unter fortwährendem Zerdrücken der ſich zuſammenballenden Salzmaſſe bis zur Trockne verdunſtet. Iſt das auf dieſe Weiſe gewonnene eſſigſaure Kali noch nicht ganz von fremden, ſchwerer auflöslichen Salzen frei, ſo lege man dasſelbe auf ein Filter und laſſe es an einem feuchten Ort zerfließen. Die beigemengten Stoffe bleiben auf dem Filter zurück; die durchfiltrirte Flüſſigkeit aber, welche das Kalieſſigſalz aufgelöſt enthält, iſt dann auf angezeigte Weiſe zur Trockne zu verdunſten.

3.) Zu einer kochend bereiteten Auflöſung von 3 Pfund Bleizucker in 18 Pfund deſtillirtem Waſſer ſetze man ſo lange eine Auflöſung des kohlenſauren Kalis hinzu, als noch ein weißer Niederſchlag (kohlenſaures Bleioxyd) entſteht und die Flüſſigkeit etwas alkaliſch reagirt, wozu gewöhnlich $\frac{5}{4}$ Pfund ſcharf ausgetrocknetes Pottaſchenkali hinreichend ſind. Nachdem die Flüſſigkeit von dem Präcipitat durch ein Filter geſchieden und derſelbe einigemal mit heißem Waſſer ausgewaſchen worden iſt, wird ſämmtliche Salzlauge zuerſt mit concentrirter Eſſigſäure vollkommen geſättigt, dann durchs Verdunſten bis auf 8 Pfund in die Enge gebracht und mit Schwefelwaſſerſtoff auf einen Hinterhalt von Bleioxyd geprüft. Zeigt die entſtehende braune Färbung einen dergleichen an, ſo gieße man die Flüſſigkeit in ein hohes Cylinderglas und leite durch eine bis auf den Boden des Cylinders reichende Gasleitungsröhre ſo lange einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas aus Schwefeleiſen oder Schwefelcalcium entwickelt hinein, wobei die Flüſſigkeit beſtändig umzurühren iſt, als noch ein ſchwarzbrauner Niederſchlag von Schwefeleiſen entſteht, und bis ſie ſtark nach Schwefelwaſſerſtoff riecht. Die Salzflüſſigkeit wird dann von dem Schwefelblei abfiltrirt und zur Trockne verdunſtet. Sollten ſich beim Eindampfen der Lauge nochmals ſchwarze Flocken zeigen, die dann davon herrühren, daß die Flüſſigkeit, ehe der überſchüſſig zugeſetzte Schwefelwaſſerſtoff daraus entwichen war, beim Verdunſten in dem zinnernen Keſſel mittelſt des Schwefelwaſſerſtoffs auflöſend auf das Zinn wirkte und Schwefelzinn erzeugte, ſo muß die Flüſſigkeit durch nochmaliges Filtriren davon getrennt und dann erſt das in ihr aufgelöſte eſſigſaure Kali durchs Eindicken dargeſtellt werden.

4.) Man vermiſche in einem zinnernen Keſſel eine kochende Auflöſung von 64 Unzen Bleizucker in ſeinem 4fachen Gewichte Waſſer allmählig mit einer ebenfalls kochend heißen Auflöſung von 51 Unzen ſchwefelſaurem Kali in 6 Theilen Waſſer und laſſe das Gemenge eine halbe Stunde lang ſieden. Nachdem es vom Feuer entfernt worden und das entſtandene ſchwefelſaure Bleioxyd ſich abgeſetzt hat, wird die überſtehende Flüſſigkeit hell abfiltrirt, der Niederſchlag mit heißem Waſſer ausgewaſchen und dann ſämmtliche Lauge nach vorherigem Verdunſten bis zum 4ten Theil ihres Volumens auf die unter 3.) beſchriebene Weiſe durch Schwefelwaſſerſtoff aufs ſorgfältigſte von Bleioxyd gereinigt. Die aufs Neue filtrirte Flüſſigkeit iſt nun bis zur Erſcheinung eines Salzhäutchens zu verdunſten, in die Kälte zu ſtellen, von dem ſich noch in Kryſtallen ausſcheidenden ſchwefelſauren Kali hell abzugießen

und behutſam zur Trockne zu bringen. Das erhaltene eſſigſaure Kali iſt bis auf eine Spur von ſchwefelſaurem Kali von allen andern Beimengungen frei. Die Menge deſſelben beträgt aus der angegebenen Menge Bleizuckers 29 bis 30 Unzen.

Beim Sättigen des deſtillirten oder concentrirten Eſſigs mit kohlenſaurem Kali entweicht die Kohlenſäure gasförmig, wodurch die Flüſſigkeit in ſchäumende Bewegung geräth. Beim allmähligen Zuſetzen des deſtillirten Eſſigs zu der kohlenſauren Kaliauflöſung entſteht anfangs faſt gar kein Aufbrauſen, indem die ausgetriebene Kohlenſäure des einen Theils des kohlenſauren Salzes von dem andern Theil deſſelben aufgenommen und dieſer dadurch in 2fach kohlenſaures Kali verwandelt wird. Iſt nun auf dieſe Weiſe alles noch nicht mit Eſſigſäure geſättigte Kali in 2fach kohlenſaures Kali verwandelt worden, dann erfolgt nun auch auf Zuſatz neuer Portionen deſtillirten Eſſigs eine Zerſetzung des 2fach kohlenſauren Salzes mit ſtärkerem Aufbrauſen, welches leicht ein Überſteigen der Flüſſigkeit herbeiführen kann, wenn nicht die gehörige Vorſicht dabei angewendet wird. Durch Verdampfen der Salzlauge zur Trockne unter den erwähnten Vorſichtsmaßregeln wird daraus das trockne eſſigſaure Kali erhalten. Eſſigſaures Bleioxyd und kohlenſaures Kali oder ſchwefelſaures Kali zerſetzen ſich gegenſeitig durch Austauſch ihrer Beſtandtheile, ſo daß eſſigſaures Kali und kohlenſaures oder ſchwefelſaures Bleioxyd gebildet werden. Die Menge ſchwefelſaures Kali, welche zur Zerſetzung des Bleizuckers vorgeſchrieben worden, und größer iſt, als ſie es der ſtöchiometriſchen Proportionslehre nach ſeyn ſollte, iſt deßhalb nothwendig, weil das ſchwefelſaure Kali mit dem erzeugten ſchwefelſauren Bleioxyde eine Verbindung und ſomit in den Niederſchlag eingeht, und dieſer gebundene Antheil des ſchwefelſauren Kali nicht weiter zerlegend auf den Bleizucker einwirken kann. Nur durch anhaltendes Kochen läßt ſich das ſchwefelſaure Kali von dem Niederſchlage trennen; wird daher das ſchwefelſaure Kali und der Bleizucker in den ſtöchiometriſchen Verhältniſſen angewendet, ſo erfolgt nur dann endlich eine vollſtändige Zerlegung, wenn die Miſchung mit einer gehörigen Waſſermenge anhaltend gekocht wird. Dieſe Bereitungsart des eſſigſauren Kalis iſt jedoch am wenigſten zu empfehlen, da es äußerſt langſam iſt und ſchwierig bleibt, allen Bleigehalt durch Schwefelwaſſerſtoff aus der Auflöſung zu entfernen, wenn man nicht zu dieſem Zweck Schwefelkalium anwendet, was vortheilhafter iſt. Man ſetzt nämlich von einer kaliſchen Schwefelleberlöſung ſo lange zu der Salzlauge, bis keine ſchwarzbraune Trübung und dergleichen Niederſchlag mehr erſcheint.

Das eſſigſaure Kali beſitzt eine weiße Farbe und erſcheint, zur Trockne verdunſtet, als ein weich anzufühlendes Pulver. Wenn hingegen die Auflöſung deſſelben, ohne gerührt zu werden, gelinde abdunſtet, bis eine blättrige Haut auf der Oberfläche erſcheint, dann dieſe mit einem ſilbernen Löffel zur Seite geſchoben und mit der ſogleich entſtehenden neuen eben ſo und zwar bis zu Ende fortgefahren wird, ſo geht alles Salz in dergleichen blättrige Schuppen über. Es iſt ſelbſt fähig, in ſeidenglänzenden Nadeln oder Säulen zu

kryſtalliſiren, wenn die bis zur Honigdicke concentrirte Auflöſung langſam erkaltet. Es hat einen hefenartigen Geruch, einen durchdringenden, lebhaft ſtechenden, Wärme im Munde verbreitenden Geſchmack, iſt in Waſſer leicht auflöslich, dieſes ſelbſt aus der Luft ſo begierig anziehend, daß es ſich augenblicklich mit kleinen Tröpfchen bedeckt und nach einiger Zeit ganz flüſſig erſcheint. Das an der Luft zerfloſſene Salz führte ehedem den Namen Liquor terr. foliat. tart., welcher Liquor aber jetzt nach der weiter unten angegebenen Vorſchrift dargeſtellt wird. Das eſſigſaure Kali iſt auch im Alkohol löslich, und die ehemals ſo berühmte Thedenſche Spießglanztinktur war nichts anders, als eine auf großen Umwegen dargeſtellte Auflöſung deſſelben im Alkohol. In gelinder Wärme fließt es ölartig, beim Erkalten zu einer dem Wallrath ähnlichen, matt glänzenden blättrigen Maſſe geſtehend, welche Eigenſchaft in den engliſchen Fabriken dazu benutzt wird, daß man es mit wenigem Alkohol beſprengt, vorſichtig ſchmilzt, ſchnell abkühlt, dann, in Stücken zerbrochen, verſendet. In verſchloſſenen Deſtillirapparaten bis zum Glühen erhitzt, zerfällt es in Eſſigſäure, brenzlichen Eſſiggeiſt, kohlenſaures Gas, Kohlenwaſſerſtoffgas, brenzliches Öl, Kohle und Kali. Die beiden letztern bleiben als Rückſtand in der Retorte, der oft pyrophoriſche Eigenſchaften zeigt. Durch Deſtillation des eſſigſauren Kali mit arſeniger Säure entſteht Cadets ſogenannte rauchende Flüſſigkeit, ein Product von ſchwach gelber Farbe, öligem Anſehen und einen ſo ſchrecklich ſtinkenden Geruch verbreitend, daß derſelbe mehrere Tage lang an den Kleidern haftet, auch die heftigſten Kopfſchmerzen verurſacht. Die Beſtandtheile dieſer Subſtanz ſind noch nicht mit Gewißheit ermittelt; nach Thenard iſt ſolche eine Art eſſigſaures Arſeniköl in Verbindung mit brenzlichem Eſſiggeiſt. Döbereiner hält dieſe Flüſſigkeit für eine aus arſeniger Säure und Eſſigſäure beſtehende Doppelſäure. Beim Übergießen mit Vitriolöl oder einer andern Mineralſäure entbinden ſich aus dem eſſigſauren Kali ſogleich Eſſigdämpfe; auch wird daſſelbe durch alle auflöslichen Salze mit einer anderen Baſe, die eine ſtärkere Säure enthalten, mittelſt doppelter Verwandtſchaft zerſetzt. Seine wäſſerige Auflöſung zerſetzt ſich nach einiger Zeit von ſelbſt, wird ſchleimig, läßt einen flockenartigen grauen Niederſchlag fallen, und die Flüſſigkeit enthält jetzt kohlenſaures Kali. Auf viele organiſche Stoffe, z. B. verdickte thieriſche Säfte, Eiweißſtoff, Gallenconcremente ꝛc. äußert ſeine wäßrige Auflöſung ſtarke auflöſende Kräfte, weshalb es als ein ſehr wirkſames Heilmittel in Leberkrankheiten, Gelbſucht u. a. m. häufige Anwendung findet. Das eſſigſaure Kali beſteht aus gleichen Atomen Kali und Eſſigſäure. Es kann aber noch ein Verhältniß Säure aufnehmen und bildet dann ein noch leichter zerfließliches ſaures Salz, das, mit 6 At. Kryſtallwaſſer verbunden, kryſtalliſirt.

Das Kalieſſigſalz muß ſchön weiß, vollkommen neutral ſeyn, oder doch nur unbedeutend alkaliſch reagiren, ſich ohne Rückſtand in Alkohol und Waſſer auflöſen, mit Säuren, Weinſteinſäure ausgenommen, keinen Niederſchlag geben (wodurch neutrales weinſteinſaures Kali angezeigt würde), auch durch Schwefelwaſſerſtoffwaſſer keine metalliſche Beimengungen erkennen laſſen.

Eine Verunreinigung mit Eiſenoxyd zeigt ſchon die gelbe Farbe des Salzes an, ſo wie ein durch zugeſetztes Blutlaugenſalz in der Auflöſung desſelben entſtehender blauer Niederſchlag dieß auſſer Zweifel ſetzt. Gewöhnlich enthält das eſſigſaure Kali, iſt es aus Pottaſchenkali bereitet, geringe Antheile von ſchwefelſauren und ſalzſauren Salzen, die durch eſſigſaure Barytauflöſung und Silberſolution entdeckt werden, die weiße unauflösliche Niederſchläge in der Auflöſung des Salzes erzeugen. Geringe Beimengungen dieſer Salze machen es zum Arzneigebrauch nicht untauglich; nur dürfen ſie nicht ſo bedeutend ſeyn, daß jene Reagentien ſtarke Niederſchläge hervorbringen. Iſt das eſſigſaure Kali in einem zinnernen Keſſel bis zur völligen Trockne verdunſtet worden, ſo können ſich durch ſtarkes Rühren Theilchen vom Keſſel abgelöſt und dem Salze beigemengt haben; beim Auflöſen des Salzes in Waſſer bleiben ſolche zurück. Unter der Benennung Terra foliata tartari pauperum wird ein mit rohem Eſſig bereitetes eſſigſaures Kali verſtanden. Daſſelbe beſitzt eine ſchwärzlich braune Farbe, indem es durch alle im rohen Eſſig befindlichen fixen Stoffe verunreiniget iſt.

Ein Theil eſſigſaures Kali, in 2 Theilen deſt. W. aufgelöſt, giebt den Liq. terr. foliat. tart., Liq. kali acetici. Dieſes Arzneimittel kann auch auf die Art bereitet werden, daß man ein Pfund kohlenſaures Kali mit deſtillirtem Eſſig ſättiget, und die Flüſſigkeit bis auf 3 Pfund oder ſo weit abdampft, daß ein Glas von 3 Loth Inhalt, 4 Loth der abgedampften Flüſſigkeit faßt. Die Bay. Pharmacop. läßt dieſes Mittel, welches ſie mit dem Namen Acetas Potassae liquidus bezeichnet, durch Sättigung einer beliebigen Menge kohlenſauren Kalis mit concentrirter Eſſigſäure, darſtellen.

Die eſſigſaure Kali-Flüſſigkeit darf, mit gleichem Gewichte Alkohol verſetzt, ſich nicht trüben und muß, wenn man Vitriolſäure zumiſcht, den Geruch nach Eſſigſäure bemerkbar machen, auch auſſerdem alle Eigenſchaften des reinen eſſigſauren Kalis beſitzen.

Natrum aceticum. (Acetas natricus s. Sodae.) Terra foliata tartari mineralis. Eſſigſaures Natrum. Mineraliſche Weinſteinblättererde.

Das eſſigſaure Natrum läßt ſich auf ähnliche Weiſe, wie das Kalieſſigſalz, darſtellen, indem man entweder ſeine Beſtandtheile unmittelbar miteinander verbindet, oder ſolche auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft vereiniget.

a.) Man löſe einen Theil kohlenſaures Natrum in zwei Theilen kochenden W. auf, bringe die Auflöſung in einem zinnernen Keſſel über Feuer und ſetze ſo lange deſtillirten oder concentrirten Eſſig hinzu, bis kein Aufbrauſen mehr entſteht, und die Flüſſigkeit die gefärbten Papiere nicht weiter verändert. Die Lauge wird dann nach vorherigem Filtriren langſam abgedampft, bis ein Tropfen derſelben, auf einen kalten Stein gebracht, zu Kryſtallen gerinnet, dann zum Kryſtalliſiren 48 Stunden lang an einen kühlen Ort ge-

ſtellt. Das Salz ſchießt in geſtreiften ſäulenförmigen Kryſtallen an, die man herausnimmt, die Lauge abermals verdunſtet und abkühlt, und dieſes Verfahren ſo oft wiederholt, als noch Kryſtalle erſcheinen. Sämmtliche Kryſtalle werden, nachdem die Lauge abgetröpfelt iſt, auf Fließpapier getrocknet und hierauf in einem verſchloſſenen Gefäße aufbewahrt. Die Kryſtalliſation des eſſigſauren Natrums erfolgt leichter, wenn die Lauge einen kleinen Überſchuß von Natrum enthält, doch iſt dieſes nicht unumgänglich nothwendig, da ſchon, wenn nur die neutrale Lauge recht langſam und ungeſtört verdunſtet, die ſchönſten Kryſtalle anſchießen. Iſt die Sättigung des kohlenſauren Natrums mit deſtillirtem Eſſig geſchehen, ſo wird die Flüſſigkeit gewöhnlich gefärbt erſcheinen; daher man ſie vor dem Verdunſten mit friſch geglühtem Kohlenpulver entfärben und dann erſt zum Kryſtalliſationspunkt verdunſten muß.

b.) Man löſe eine beliebige Menge Bleizucker in der vierfachen Menge deſtillirtem W. kochend auf und ſetze der erhaltenen Auflöſung ſo lange eine ebenfalls heiße Auflöſung von kohlenſaurem oder ſchwefelſaurem Natrum hinzu, als noch ein weißer Niederſchlag — im erſten Fall kohlenſaures Bleioxyd, im zweiten ſchwefelſaures Bleioxyd — entſteht. Die überſtehende Flüſſigkeit, welche jetzt eſſigſaures Natrum aufgelöſt enthält, filtrire man durch Fließpapier und waſche den Niederſchlag einigemal mit kaltem W. aus. Sämmtliche Flüſſigkeiten werden nun bis zur Hälfte ihres Volumens abgedampft und dann auf die oben beim eſſigſauren Kali angegebene Weiſe durch Schwefelwaſſerſtoffgas von einem Hinterhalt von Bleiſalz aufs ſorgfältigſte befreit und hierauf durch Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert. Die Entfernung des Bleigehalts aus der Salzauflöſung gelingt übrigens ebenfalls leichter, wenn man ſtatt des Schwefelwaſſerſtoffgaſes Schwefelnatrium anwendet. (S. oben eſſigſaures Kali.)

Das eſſigſaure Natrum hat einen ſcharf ſalzigen, kühlenden, jedoch nicht unangenehmen Geſchmack, ſeine Kryſtalle zerfallen langſam an trockener Luft, wobei ſie 40 Pc. am Gewichte verlieren. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es 3 Theile Waſſer zur Auflöſung, in der Kochhitze weniger, als ſein gleiches Gewicht. Wird die wäßrige Auflöſung des Salzes, die bis zum Kryſtalliſationspunct verdampft worden iſt, mit dem Finger oder einem ſilbernen Spatel berührt, ſo erfolgt unter ſtarker Erwärmung eine überraſchende plötzliche Kryſtalliſation, wie ſchon Wenzel beobachtete, und Flashoff aufs neue beſtättigt fand. Auch im Alkohol iſt es auflöslich, und kann daher durch dieſen von andern darin unauflöslichen Salzen befreit werden. In ſtarker Hitze kommt das Salz in Fluß, ſich bei ſtärkerer Hitze in ähnliche Produkte, wie das Kalieſſigſalz zerſetzend, nur daß hier im Rückſtande kohlenſaures Natrum bleibt. Vitriolöl entwickelt aus ihm eſſigſaure Dämpfe. Im kryſtalliſirten Zuſtande beſteht es aus 1 At. Natrum, 1 At. Eſſigſäure und 6 At. Waſſer. Das verwitterte Salz iſt waſſerfrei. Vom Kalieſſigſalz unterſcheidet es ſich dadurch, daß es an der Luft trocken bleibt, und ſeine Auflöſung weder mit Weinſteinſäure noch mit Platinauflöſung einen Niederſchlag gibt.

Eine geringe Beimengung des Kalieſſigſalzes überwindet aber die trocknende Kraft des Natrumſalzes ſo ſehr, daß alles flüſſig wird. Hinſichtlich ſeiner Reinheit prüft man es auf dieſelbe Weiſe, wie das eſſigſaure Kali.

Baryta acetica. (Acetas baryticus.) Eſſigſaure Baryterde.

Der eſſigſaure Baryt wird bisweilen als Reagens angewendet, nemlich da, wo man zugleich, wie bei der Unterſuchung von Mineralwaſſern, den alkaliſchen Beſtandtheil, der mit der Schwefelſäure verbunden war, beſtimmen will; auch kann man ſich deſſelben bedienen, um eine mit Schwefelſäure verunreinigte Eſſigſäure zu reinigen. Man kann dieſes Salz durch Auflöſung der kohlenſauren Baryterde in verdünnter Eſſigſäure, oder wenn man Schwefelbarium durch dieſe Säure zerlegt, darſtellen. Es kryſtalliſirt in durchſichtigen, unregelmäßigen, 8ſeitigen, mit 4 Flächen unregelmäßig zugeſpitzten Säulen und Nadeln, die an der Luft verwittern, ſchmeckt ſehr ſcharf, löſt ſich beinahe in gleichen Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur auf und iſt im Alkohol unauflöslich. Es beſteht aus 1 At. Baryterde, 1 At. Eſſigſäure und mehreren Atomen Kryſtallwaſſer.

Calcaria acetica. (Acetas Calcicus.) Eſſigſaure Kalkerde.

Man erhält dieſes Salz durch Sättigung der verdünnten Eſſigſäure mit kohlenſaurer Kalkerde (Kreide, Kalkſpath). Wird die filtrirte Auflöſung bis zum Häutchen verdunſtet, ſo ſchießt die eſſigſaure Kalkerde in feinen prismatiſchen Nadeln an, welche einen ſeidenartigen Glanz, wie Atlas, haben. Dampft man dagegen die Auflöſung unter ſtetem Umrühren zur Trockne ab, ſo erhält das Salz den Namen Corallenſalz, Kreide- oder Krebsaugenſalz (Sal, seu Solutio cretae, corallorum). Es hat einen bitterlich ſcharfen Geſchmack, iſt auflöslich im Waſſer und Weingeiſt und zerfällt an der Luft. Die Auflöſung deſſelben wird durch die kohlenſauren Alkalien zerſetzt, die die Kalkerde im kohlenſauren Zuſtande fällen. Wird es mit der Hälfte ſeines Gewichts Kalieſſigſalz gemiſcht, ſo entſteht das ſogenannte fixe Vipernſalz (Sal viperarum fixum).

Cuprum aceticum. (Acetas Cupricus.) Eſſigſaures Kupferoxyd.

Die Eſſigſäure greift das metalliſche Kupfer in offenen Gefäßen nur ſehr langſam an, ſelbſt wenn ſie durch Wärme unterſtützt wird; die Auflöſung erfolgt aber leicht, wenn die Säure als Dampf unter Zutritt der Luft auf Kupfer einwirkt. Verdünnte Eſſigſäure und ſaure Pflanzenſäfte können in kupfernen Keſſeln gekocht werden, ohne daß eine Auflöſung von Kupfer er-

folgt; nur iſt darauf zu ſehen, daß dergleichen ſaure Flüſſigkeiten nicht darin erkalten, und daß die Keſſel immer blank ſind. Ungleich leichter erfolgt die Auflöſung des oxydirten und kohlenſauren Kupfers in der Eſſigſäure. Letztere verbindet ſich mit dem Kupferoxyd in 5 verſchiedenen Verhältniſſen, von welchen Verbindungen jedoch nur 2 in den Apotheken aufgenommen ſind, nemlich der Grünſpan und das neutrale eſſigſaure Kupferoxyd. Beide Kupferſalze werden fabrikmäßig im Großen dargeſtellt.

Von dem Grünſpan (Aerugo, Viride Aeris) kommen im Handel 2 Sorten vor, der blaue und der grüne. Die Bereitung des erſtern geſchieht vorzüglich zu Montpellier, indem in ſaure Gährung verſetzte Weintreſtern mit Kupferplatten, die vorher mit einer Grünſpanauflöſung abgerieben und wieder getrocknet worden ſind, in Berührung geſetzt werden. Die Kupferbleche überziehen ſich bald mit einer ſeidenartig glänzenden, grünlich blauen Kruſte, die mit einem Meſſer weggenommen wird, worauf man die abgekratzten Bleche wieder mit Weintreſtern ſchichtet und dieſelbe Behandlung bis zu ihrer Aufarbeitung fortſetzt. Der erhaltene Grünſpan wird hierauf in hölzernen Mulden mit etwas Wein oder Eſſig durchgeknetet, dann in lederne Schläuche gepackt oder in Formen gedrückt und entweder an der Luft oder in der Sonne getrocknet. Der grüne Grünſpan wird auf die Weiſe bereitet, daß man Kupferbleche unter oft erneuertem Befeuchten mit Eſſig der Atmoſphäre ausſetzt oder Kupferbleche mit in Eſſig getauchten groben Tüchern aufſchichtet und bis zur Entſtehung des Grünſpans an der Luft ſtehen läßt. Der blaue Grünſpan erſcheint als eine feſte zuſammengebackene Maſſe, iſt ſchwer zu brechen, aber leicht in Pulver zu zerreiben, welches eine ſchöne grünlichblaue Farbe beſitzt. Er iſt gewöhnlich mit Kupferſtückchen und Überbleibſeln von Traubenkernen verunreinigt, von welchen Beimengungen er durchs Durchſieben befreit werden kann. Er iſt ein baſiſches Salz, das aus 2 At. Oxyd, 1 At. Säure und 6 At. Waſſer beſteht, aber nicht immer eine gleiche Zuſammenſetzung hat. Der grüne Grünſpan hat ein mehr erdartiges Anſehen, er enthält mehr Eſſigſäure und ſeine Farbe fällt nur wenig ins bläuliche. Ein guter Grünſpan bleibt an der Luft trocken, hat keine ſchwarzen oder weißen Flecken und löſt ſich in Eſſigſäure bis auf die erwähnten Beimengungen leicht auf. Beim Erhitzen bis auf 60 verändert ſich ſeine Farbe unter Verluſt des Waſſers ganz in grün. Durch Behandlung mit kaltem Waſſer zerfällt er in neutrales, in baſiſches auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Kupferſalz. Kochendes Waſſer veranlaßt die Bildung einer größeren Menge des neutralen Salzes, und das rückſtändige baſiſche Salz, welches eine ſchwarzblaue Farbe beſitzt, enthält nur wenig Säure.

Mit Kreide oder Gyps verfälſchter Grünſpan löſt ſich in verdünnter Schwefelſäure nicht vollſtändig auf, indem der im erſten Fall gebildete, ſo wie der im zweiten Fall ſchon vorhandene, Gyps zu Boden fällt.

Mit dem eigenthümlichen Grünſpan, als einer eſſigſauren Verbindung, darf übrigens die grüne Materie nicht verwechſelt werden, die ſich an kupfernen Gefäßen, deren Reinigung vernachläßiget wird, erzeugt. Dieſe Sub-

ſtanz, im gewöhnlichen Leben gleichfalls Grünſpan genannt, iſt nichts anders als baſiſch kohlenſaures Kupferoxyd.

Das neutrale Kupferoxyd, deſtillirter Grünſpan oder Grünſpankryſtalle genannt (Aerugo crystallisata), wird erhalten, wenn man friſch abgeſchabten Grünſpan oder Kupferoxyd, in kochendem deſtillirten Eſſig auflöſt, die klar filtrirte Auflöſung abdampft und zum Kryſtalliſiren in flache Gefäße ausgießt, in denen zur Beförderung der Kryſtalliſation ſenkrechte Stäbe, die, von der Grundfläche an gerechnet, bis beinahe ganz nach oben in 4 Theile geſpalten worden, angebracht ſind. An dieſen Stäben ſetzt ſich das Salz in rhomboidalen Prismen an, die zuweilen ſehr regelmäßig und von bedeutendem Umfange ſind. Das neutrale eſſigſaure Kupferoxyd kann auch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft durch Zerlegung des Kupfervitriols mit Bleizucker erhalten werden. Man gießt nemlich zu einer Kupfervitriolauflöſung ſo lange eine Bleizuckerlöſung, bis kein Niederſchlag mehr entſteht. Die von dem Bleivitriol abgegoſſene Flüſſigkeit, in welcher jetzt das neugebildete eſſigſaure Kupferoxyd ſich aufgelöſt befindet, wird hierauf zur Kryſtalliſation befördert. Die auf dieſe Weiſe gewonnenen Kryſtalle ſind jedoch in der Form und dem Anſehen von denen auf gewöhnlichem Wege dargeſtellten etwas verſchieden.

Das neutrale eſſigſaure Kupferoxyd beſitzt eine ſchöne dunkelgrüne Farbe, ſeine Kryſtalle verwittern an der Luft oberflächlich, wobei ſie ſich mit einem grünfarbigen Überzuge bedecken. Es iſt in 18 Th. kaltem und in 5 Th. kochendem Waſſer löslich. Auch Alkohol nimmt es auf. Der Geſchmack deſſelben iſt widerlich, zuſammenziehend metalliſch. Im offenen Feuer brennt es mit ſchön grüner Flamme, verkniſtert anfangs bei der trockenen Deſtillation, bräunt ſich dann, ohne zu ſchmelzen, und gibt gegen Ende derſelben ein wenig Sublimat, aus eſſigſaurem Kupferoxydul beſtehend, während die Eſſigſäure theils unzerſetzt entweicht, theils in verſchiedene Gasarten zerlegt wird. In der Retorte bleibt ein pyrophoriſches Gemenge von Kupfer und Kohle zurück. Deſtillirt man es mit der Hälfte Vitriolöl aus einer Retorte, ſo geht die Eſſigſäure in concentrirte Geſtalt über. Wird Papier mit einer geſättigten wäßrigen Auflöſung dieſes Salzes getränkt und hierauf getrocknet, ſo gewinnt es bedeutend an Entzündlichkeit und gewährt im verkohlten Zuſtande nach Kaſtner den wirkſamſten Zunder; denn wird es dem innerhalb der atmoſphäriſchen Luft ſenkrecht niederſtürzenden Waſſerſtoffgasſtrom ſtatt Platinmohrs ausgeſetzt, ſo erfolgt augenblicklich lebhaftes Erglühen. Honig und Zucker wirken auf das eſſigſ. Kupfer desoxydirend und es ſcheidet ſich beim Kochen damit ein voluminöſer Niederſchlag ab, während die grüne Flüſſigkeit auf Zuſatz von Schwefelwaſſerſtoff, Eiſencyankalium unverändert bleibt. Es beſteht aus 1 At. Eſſigſäure, 1 At. Kupferoxyd und 2 At. Waſſer.

Bei Vergiftungen mit Kupferſalzen beweiſen ſich Eiweiß und Milch am wirkſamſten, indem ſowohl der Eiweißſtoff als auch der käſige Beſtandtheil der Milch die Eigenſchaft beſitzen, mit den Kupferſalzen zu coaguliren und blaue unauflösliche Verbindungen zu bilden, die keine giftige Wirkungen auf

den menſchlichen Organismus äußern. Zucker, Honigwaſſer und ſchleimige Getränke mildern gleichfalls die giftigen Eigenſchaften der Kupferverbindungen. Als vorzüglich wirkſam gegen Vergiftungen mit Metallſalzen überhaupt iſt das pectiſchſaure Kali zu empfehlen. Dieſes Salz läßt ſich darſtellen, wenn 50 Th. ausgewaſchenes und ſtark ausgepreßtes Mark von Rüben oder Möhren mit 300 Thn. Waſſer und 1 Th. Ätzkali eine kurze Zeit erhitzt, die Flüſſigkeit durch Leinwand gegoſſen und die rückſtändige Maſſe ausgepreßt wird. Auflöſungen der alkaliſchen Schwefellebern zerſetzen zwar die Kupferſalze in das minder giftige Schwefelkupfer; allein ſie ſelbſt beſitzen zu ätzende Eigenſchaften, um in der erforderlichen Menge angewandt werden zu können. Schwefelwaſſerſtoffſäure hat zwar dieſen Nachtheil nicht; allein da das bei ihrer Anwendung ſich ebenfalls bildende Schwefelkupfer immer noch nachtheilige Wirkungen äußert, ſo verdienen die früher erwähnten Gegenmittel den Vorzug, und dies um ſo mehr, da ſolche überall ſchnell zur Hand liegen.

Bei Kupfervergiftungen haben die ausgebrochenen Subſtanzen eine grüne oder blaue Farbe, wobei aber nicht zu überſehen iſt, daß durch Nickelſalze und Salpeterſäure ähnliche Färbungen entſtehen. Reagenzien auf Kupferſalze ſind: a.) Cyaneiſenkalium; es erzeugt ſelbſt in ſehr verdünnten Kupferſalzauflöſungen einen braunrothen Niederſchlag; b.) Ätzammoniakflüſſigkeit; dieſe fällt anfangs das Kupferoxyd, löſt es aber, *im Überſchuß* zugeſetzt, wieder auf. Gleiche Wirkung äußert das Ätzammoniak auch auf Nickelſalze; c.) Schwefelwaſſerſtoffſäure, welche entweder als Gas oder in Waſſer aufgelöſt, das Kupfer als Schwefelkupfer mit ſchwarzer Farbe fällt; und d.) metalliſches Eiſen, das aus Kupferſalzen das Kupfer in fein zertheiltem Zuſtande ausſcheidet.

Ferrum aceticum. (Acetas ferricus.) Eſſigſaures Eiſenoxyd.

Die Eſſigſäure löſt das metalliſche Eiſen in gelinder Wärme leicht auf; es entwickelt ſich hierbei Waſſerſtoffgas. Die beiden Oxyde des Eiſens werden ebenfalls von der Eſſigſäure aufgelöſt, und die dadurch gebildeten Salze finden in der Arzneikunde Anwendung.

a.) Eſſigſaures Eiſenoxydul. Man übergieße gepulvertes Eiſen oder reines Schwefeleiſen mit mäßig ſtarker Eſſigſäure und unterſtütze die Auflöſung durch mäßige Wärme. Hört die Einwirkung der Säure auf, ſo muß die Flüſſigkeit ſchnell filtrirt und bis zum Kryſtalliſationspunct verdunſtet werden. Das Salz ſchießt beim Erkalten der Lauge in grünen Säulchen an, zieht aber aus der Luft ſchnell Waſſer an, zerfließt und geht unter Abſcheidung eines braunen baſiſchen Oxydſalzes ſchnell in eſſigſaures Eiſenoxyd über. Das eſſigſaure Eiſenoxydul beſitzt einen ſüßlich zuſammenziehenden Geſchmack und iſt im Waſſer leicht auflöslich. Es macht den Hauptbeſtandtheil der Tinctura martis adstringens acetata und der Tinct. mart. Zwelferi aus.

b.) Eſſigſaures Eiſenoxyd. Dieſes Salz wird nur dann im vollkommen geſättigten Zuſtande erhalten, wenn man ein friſch bereitetes, noch etwas feuchtes Eiſenoxydhydrat zur Auflöſung anwendet. Ein ſchon ganz ausgetrocknetes Oxyd löſt ſich nur ſchwierig und nach längerer Zeit in der Eſſigſäure auf; ein vorhero aber geglühtes Oxyd iſt darin ganz unauflöslich. Man kann das Oxyd ſowohl aus der Auflöſung des Eiſenchlorids, als auch aus der Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyds mittelſt Ätzlauge oder mit kohlenſaurer Kaliauflöſung fällen; da aber das Eiſenoxyd mit dem Kali eine ſchwerauflösliche Verbindung eingeht, ſo iſt von dem Fällungsmittel nur ſo viel hinzuzuſetzen, daß ein kleiner Antheil des Eiſenſalzes unzerſetzt bleibt. Das Oxyd wird dann nach gehörigem Ausſüßen mit Waſſer auf einem Filter ſo weit durch öfteres Einſchlagen in Fließpapier getrocknet, daß es eine noch feuchte bröckliche Maſſe darſtellt. Das Oxyd übergieße man jetzt in einem Glas nach und nach und unter öfterem Umrühren mit concentrirter Eſſigſäure, bis es gänzlich aufgelöſt iſt; oder was beſſer iſt, man erwärme die concentrirte Eſſigſäure und überſättige ſie mit friſch gefälltem Eiſenoxyd. Eine Wärme von 30° R. befördert die Auflöſung; ein höherer Hitzgrad iſt aber zu vermeiden, weil ſonſt die ſchon entſtandene Auflöſung ſich wieder zerſetzt und ein baſiſches Eiſenoxydſalz fallen läßt. Eine ſtärkere Eſſigſäure, als die nach der Baier. oder Pr. Pharmacop. bereitete, äußert nur wenig Auflöſungskraft auf das ſelbſt noch feuchte Oxyd. Nach Kinaſt erfordert das aus 4 Unzen kryſtalliſirtem Eiſenchlorid durch Ätzlauge gefällte Oxyd, ſo weit abgetrocknet, daß es noch 6 Unzen wiegt, 8 Unzen Eſſigſäure von 1,053 ſp. Gew. zur Auflöſung.

Die eſſigſaure Eiſenoxydauflöſung iſt dunkelbraun, faſt undurchſichtig, von herbſaurem, ſtark eiſenhaftem Geſchmack und eſſigſaurem Geruch, ſtets ſauer reagirend, ſich mit Waſſer, Alkohol und Äther in allen Verhältniſſen miſchend, jedoch mit beiden letztern nach einigen Stunden einen geringen Niederſchlag bildend und durchs Verdunſten zu einer gallertartigen Maſſe eintrocknend. Das trockne Salz wird in ſtarker Hitze zerſtört; im Rückſtand bleibt Eiſenoxydul, indem das Oxyd durch Kohle in hoher Temperatur zu Oxydul zurückgeführt wird. Ätzlauge fällt daraus das Eiſenoxydhydrat mit gelbbrauner Farbe; iſt der Niederſchlag grünlichbraun, und entſteht auf Zuſatz des rothen Cyaneiſenkaliums ein blauer Niederſchlag, ſo enthält das eſſigſaure Eiſenoxyd auch Oxydulſalz beigemengt. Findet eine Verunreinigung mit Kupferoxyd ſtatt, ſo wird, wenn durch überſchüſſig zugeſetztes Ätzammoniak alles Eiſenoxyd gefällt worden, die überſtehende Flüſſigkeit, ſtatt farblos zu erſcheinen, eine blaue Farbe angenommen haben.

Das eſſigſaure Eiſenoxyd iſt die Grundlage der Klaprothiſchen Eiſentinctur (Tinctura ferri acetici aetherea, Acetas Oxydi Ferri liquidus). Sie wird aus 9 Theilen der nach obiger Vorſchrift dargeſtellten eſſigſauren Eiſenoxydauflöſung, 1 Th. Eſſignaphtha und 2 Thn. Alkohol zuſammengeſetzt, und muß in gut verſchloſſenen Gläſern, vor dem Einfluße des Lichts geſchützt, aufbewahrt werden. Dieſes Präparat hat eine dunkelbraune

Farbe, iſt faſt undurchſichtig, jedoch klar, von 1,010 ſp. G., ſtark ätheriſch, zugleich nach Eſſigſäure riechend und angenehm ſäuerlich ſüß, ſtark eiſenhaft ſchmeckend. In verſchloſſenen Gefäßen bleibt ſie unverändert, wenn dieſe ganz damit angefüllt ſind; bei Zutritt der Luft verflüchtiget ſich aber ein Antheil Eſſigſäure, und ſie erlangt von dem ſich ausſcheidenden baſiſchen Salze eine trübe gallertartige Beſchaffenheit. Eine bräunliche durchſichtige Farbe iſt ein Zeichen, daß die Eiſenoxydauflöſung die gehörige Concentration nicht hatte.

Hydrargyrum aceticum. (Acetas hydrargyricus.) Mercurius acetatus. Eſſigſaures Queckſilber.

Auf das metalliſche Queckſilber wirkt die Eſſigſäure nicht merklich; ſie verbindet ſich aber leicht mit den Oxyden deſſelben und bildet nach den verſchiedenen Graden der Oxydation 2 verſchiedene Salze.

Das Oxydulſalz kann nach folgenden 2 Methoden dargeſtellt werden: a.) Man verdünne eine beliebige Menge ſalpeterſaure Queckſilberoxydullöſung (S. Liquor hydrarg. nitr.) mit 4 Theilen deſt. Waſſers und ſetze zu dieſer in einem Glaſe befindlichen Flüſſigkeit ſo lange eine eſſigſaure Kaliauflöſung nach und nach hinzu, als noch ein Niederſchlag entſteht. Der kryſtalliniſche Niederſchlag iſt eſſigſaures Queckſilberoxydul, welches man mit deſtill. Waſſer abwäſcht, an einem ſchattigen Ort auf Fließpapier trocknet und in ſchwarz angeſtrichenen Gläſern aufbewahrt. Garot. (Repert. d. Ph. B. 25. S. 235) gibt dem eſſigſ. Natr. zur Fällung des Eſſigſalzes den Vorzug vor dem eſſigſ. Kali, bemerkt aber, daß wenn der Präcipitat völlig weiß ausfallen ſoll, das eſſig. Natr. etwas vorherrſchen muß, weil umgekehrt, wenn Queckſilberſalpeter übrig bleibt, der damit geſchwängerte Niederſchlag beim Auswaſchen durch etwas ſich bildendes baſiſches ſalpeterſ. Salz gelblich wird. Tritt jedoch dieſer Fall ein, ſo kann das baſiſche Salz durch etwas Natrumeſſigſalz zerſetzt werden.

b.) Man übergieße in einem geräumigen Glaskolben reines oder kohlenſaures Queckſilberoxydul mit 8 Th. deſt. Waſſer, bringe die Miſchung im Sandbade zum Kochen und ſetze hierauf ſo lange concentrirte Eſſigſäure hinzu, bis die Auflöſung des Oxyduls erfolgt iſt. Haben ſich während des Siedens kleine Kryſtalle ausgeſchieden, ſo ſetze man zur Auflöſung derſelben noch etwas kochendes Waſſer hinzu. Die Flüſſigkeit wird jetzt möglichſt ſchnell filtrirt, wo aus derſelben beim Erkalten das eſſigſaure Oxydulſalz ſich kryſtalliniſch ausſcheidet. Ein kleiner Theil deſſelben bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt, wird aber durch ferneres Verdunſten ebenfalls ausgeſchieden. Bei der Bereitung dieſes Salzes nach der erſten Vorſchrift tauſchen beide Salzauflöſungen — die des ſalpeterſ. Queckſilberoxyduls und die des eſſigſauren Alkalis — mit einander in Berührung kommend, gegenſeitig ihre Beſtandtheile aus, ſo daß ſalpeterſ. Kali und eſſigſ. Queckſilberoxydul gebildet werden; erſteres bleibt in dem vorhandenen Waſſer gelöſt, das letztere fällt aber als

ein kryſtalliniſcher Präcipitat heraus; doch ſoll daſſelbe nach Stromeyer ſtets mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul verunreinigt ſeyn. Bei Bereitung des eſſigſ. Queckſilberoxyduls nach der 2ten Methode erfolgt blos eine einfache Auflöſung des Oxyduls in Eſſigſäure, und war das Oxydul kohlenſaures, ſo entweicht die Kohlenſäure unter Aufbrauſen. Aus der heißen Auflöſung kryſtalliſirt das Queckſilberſalz beim Erkalten heraus.

Das auf letzterem Wege dargeſtellte Salz bildet ſchöne ſilberglänzende, der Boraxſäure ſehr ähnliche Schuppen, das durch Präcipitation erhaltene aber erſcheint in kleinen, in eine Maſſe vereinigten Blättchen. Getrocknet fühlt es ſich fettig an, wie venetianiſcher Talk, hat einen widrigen Metallgeſchmack, iſt an der Luft beſtändig, färbt ſich aber, ſobald Feuchtigkeit hinzukommt und das Sonnenlicht einwirkt, ſchwarz, muß daher an einem dunklen Ort aufbewahrt werden. Waſſer löſt wenig davon auf, wirkt jedoch Wärme mit ein, ſo löſt ſich mehr Salz auf, wo dann, wenn die Auflöſung erkaltet, Kryſtalle ſich bilden. Wird das Salz mit Waſſer gekocht, ſo hinterläßt es ein ſchwarzes Pulver, das ſich beim Trocknen und gelindem Reiben in metalliſches Queckſilber verwandelt; die Mutterlauge aber iſt ſauer und enthält nun einen gewiſſen Antheil Oxydſalz. Ein Theil des Oxydulſalzes wird hierbei zerſetzt, der unzerſetzte Antheil kryſtalliſirt dagegen wieder unverändert heraus. In verdünnter Eſſigſ. iſt es leicht auflöslich; die Salpeterſ. verwandelt es in Oxydſalz. In Alkohol iſt es unauflöslich; er übt aber eine zerlegende Einwirkung darauf aus. Ätzalkalien ſcheiden das Oxydul mit ſchwarzer Farbe daraus ab. Bei der trocknen Deſtillation gibt es eine höchſt concentrirte, nach Katzenurin riechende, Eſſigſäure; das Queckſilber verflüchtiget ſich, und eine leichte noch etwas queckſilberhaltige Kohle bleibt zurück. Das eſſigſaure Queckſilberoxydul iſt ein neutrales Salz, das aus 1 At. Oxydul und 1 At. Säure beſteht.

Eine Verunreinigung deſſelben mit Oxydſalz entdeckt aufgegoſſene Ätzlauge durch die gelbröthliche Farbe, die das Salz ſtatt der ſchwarzen Farbe ſogleich annimmt.

Eſſigſaures Queckſilberoxyd wird dargeſtellt, wenn man fein zerriebenes Queckſilberoxyd (rothen Präcipitat) bei gelinder Digeſtionswärme in concentrirter Eſſigſäure auflöſt und die Auflöſung langſam verdunſtet. Das Oxydſalz kryſtalliſirt in tafelförmigen oder ſtrahlicht zuſammengehäuften Kryſtallen, die zum Theil Durchſichtigkeit und Glanz haben, zum Theil aber ein perlmutterartiges Anſehen beſitzen, auch minder durchſichtig ſind. Die Kryſtalle ſind ſpröde, fühlen ſich zerrieben etwas fettig an, dagegen die unverſehrten Kryſtallflächen ein mehr glimmerartiges Gefühl erregen. Das Queckſilberoxydhydrat, durch Fällen mit Ätzlauge oder Kalkwaſſer aus einem Queckſilberoxydſalz dargeſtellt, löſt ſich zwar eben ſo, wie das reine Oxyd, in Eſſigſäure völlig auf, allein es kryſtalliſirt beim Erkalten der Auflöſung zuerſt eſſigſaures Queckſilberoxydul, und erſt beim Verdunſten der Lauge erſcheint das Oxydſalz in Kryſtallen. Es ſcheint in dieſem Fall etwas Eſſigſäure zerſetzt zu werden, die einen Theil Oxyd zu Oxydul reduzirt.

Das eſſigſaure Queckſilberoxyd beſitzt einen unangenehmen Metallgeſchmack, löſt ſich in Waſſer leicht auf, und Ätzlauge fällt daraus gelbes Oxyd, das Ammoniak aber eine weiße, aus Queckſilberoxyd, Eſſigſäure und Ammoniak beſtehende Salzverbindung. Alkohol löſt nur wenig davon auf, wirkt übrigens zerſetzend darauf ein. Wird die wäßrige Auflöſung des Salzes durch Salzſäure getrübt oder niedergeſchlagen, ſo iſt es mit Oxydulſalz verunreiniget. Ein nach der Pr. Pharm. vom Jahr 1799 durch Verdampfen zur Trockne dargeſtelltes eſſigſaures Queckſilberoxyd iſt ein Gemenge von neutralem und baſiſchem Salze von gelber Farbe, das ſich im Waſſer nur theilweiſe auflöſt.

Plumbum aceticum. (Acetas plumbicus). Eſſigſaures Bleioxyd.

Die Eſſigſäure greift das metalliſche Blei nicht an, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird; iſt aber das Metall ſowohl mit der Säure als mit der Luft in Berührung, ſo wird daſſelbe unter Entbindung von Waſſerſtoffgas oxydirt und, ſo wie die Oxydation erfolgt, aufgelöſt. Man unterſcheidet 2 Arten des eſſigſauren Bleioxyds, neutrales und baſiſches. Es exiſtirt aber auch noch ein überbaſiſches eſſigſaures Bleiſalz.

Erſteres, das neutrale Salz, führt den techniſchen Namen Bleizucker und wird fabrikmäßig im Großen dargeſtellt. Man bedient ſich hierzu 2 Methoden; entweder man ſetzt dünn gewalztes, granulirtes oder gebändertes Blei in möglichſt flachen Gefäßen mit deſtillirtem Eſſig in Berührung, wo ſich das Blei zuerſt oxydirt und dann in dem Eſſig auflöſt, oder man kocht Bleiglätte mit ſo viel deſtillirtem Eſſig, als zur Auflöſung derſelben erforderlich iſt. In beiden Fällen bildet ſich, da Bleioxyd im Überſchuß ſich der Eſſigſäure darbietet, baſiſches eſſigſaures Bleioxyd, welches dann durch Zuſatz von ſo viel deſtillirtem Eſſig, daß die Flüſſigkeit ſauer reagirt (wozu ½ ſo viel deſt. Eſſig, als zur Auflöſung des Oxyds erforderlich war, hinreichend ſeyn wird) in neutrales Salz umgeändert werden muß. Die Flüſſigkeit wird nun bis zum Kryſtalliſationspunkt verdunſtet, dann ſchnell abgekühlt, damit das Bleiſalz in kleinen nadelförmigen Kryſtallen anſchießt, und dann das ſo kryſtalliſirte Salz, nachdem es von der Lauge getrennt, auf Fließpapier gebracht und getrocknet. Erfolgt die Abkühlung der Lauge dagegen langſam, ſo kryſtalliſirt der Bleizucker in großen 4ſeitigen Prismen, in welcher Form er aber im Handel verworfen wird. (?) Der käufliche Bleizucker enthält faſt ſtets eingemengtes überbaſiſch-eſſigſaures oder kohlenſaures Bleioxyd, löſt ſich daher nicht vollſtändig in W. auf. Zuweilen iſt er auch mit eſſigſaurem Kupferoxyd verunreiniget, wenn die zu ſeiner Bereitung dienende Bleiglätte Kupferoxyd enthielt. Dieſe Verunreinigung iſt zu entdecken, wenn man zu ſeiner Auflöſung Ammoniakflüſſigkeit im Überſchuß ſetzt, wo eine blaue Färbung entſteht. Zum mediziniſchen Gebrauch muß der Bleizucker daher gereiniget werden, zu welchem Behuf er mit einer hinreichenden Menge

heißen deſtill. Waſſers zu übergießen und mit ſo viel concentrirter Eſſigſäure zu verſetzen iſt, daß eine vollkommene Auflöſung erfolgt. Iſt die Auflöſung kupferhaltig, ſo ſtelle man einige Stunden lang Bleidrehſpäne hinein, an welchen ſich das Kupfer, welches dem Blei hinſichtlich ſeiner Verwandtſchaft zum Sauerſtoff nachſteht, metalliſch niederſchlägt. Die noch mit etwas concentr. Eſſigſäure vermiſchte Flüſſigkeit iſt noch heiß zu filtriren und zur Kryſtalliſation in eine Porcellanſchale zu gießen. Die von den entſtandenen Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit kann dann wiederholt mit Zuſatz von etwas verdünnter Eſſigſäure ſo oft abgedampft und zur Kryſtalliſation gebracht werden, als noch farbloſe Kryſtalle daraus anſchießen. Das Trocknen des Salzes muß an einem Orte geſchehen, wo weder Kohlenſäure noch ammoniakaliſche Dämpfe ſich entwickeln oder anhäufen können, indem durch dieſe eine theilweiſe Zerſetzung des Bleizuckers erfolgt. Die Papiere, worauf der Bleizucker getrocknet, oder welche mit einer Auflöſung desſelben getränkt, dann getrocknet worden ſind, müſſen ſorgfältig vom Ofen entfernt gehalten bleiben, da ſie äußerſt leicht entzündlich ſind, ja ſogar beim Hinzukommen des ſchwächſten Funkens wie Zunder Feuer fangen. Die Kryſtalle des gereinigten Bleizuckers ſind farblos, durchſichtig und glänzend, ſchmecken zuerſt zuckerſüß, nachher zuſammenziehend, verwittern an trockner Luft, zerfallen im luftleeren Raume über Vitriolöl zu Pulver und löſen ſich bei mittlerer Temperatur in 2 Theilen Waſſer, ſo wie auch im Alkohol, auf. Löſt ſich das Salz nicht ganz im W., ſo hat es durch Einfluß der Luft mittelſt der in derſelben enthaltenen Kohlenſäure eine theilweiſe Zerſetzung erlitten. Durch öfteres Auflöſen in deſtill. Eſſig und Verdampfen der Auflöſung zum Kryſtalliſationspunkt kryſtalliſirt zuletzt der Bleizucker in dicken, feſten, dem Kandiszucker ähnlichen Kryſtallen, welche Abänderung der Kryſtallform derſelbe auch erleidet, wenn ſeine Auflöſung vor dem Verdunſten lange Zeit ruhig ſtehen bleibt. Der Bleizucker kommt ſchon beim gelinden Erhitzen in ſeinem Kryſtallwaſſer in Fluß und gibt, wenn etwas davon in dieſer Beſchaffenheit mit einem Spatel weggeſchleudert wird, gleich gußfertig gekochtem gewöhnlichen Zucker, eine dem Spinnengewebe ähnliche Materie, nach dem Wiedererſtarren aber eine weiße, ſilberglänzende Maſſe. Bei ſtärkerer Erhitzung, unter Zutritt der Luft, verliert er zuerſt ſein Kryſtallwaſſer, nimmt dann, ſo wie im weiteren Verfolg der Operation die Säure entweicht, eine ſchmutzig gelbe Farbe an und verwandelt ſich allmählig in gelbes Oxyd, das bei noch höherer Temperatur endlich zu Glas ſchmilzt. Bei abgehaltenem Luftzutritt erfolgt die Zerſetzung vollſtändig unter Bildung derjenigen Produkte, welche die eſſigſauren Salze hierbei liefern. Der Rückſtand in der Retorte, eine Art Pyrophor darſtellend, und aus metalliſchem Blei mit Kohle innigſt gemengt beſtehend, entzündet ſich bei Zutritt der Luft von ſelbſt. Zuckerauflöſung zerſetzt durch anhaltendes Kochen den Bleizucker unter Ausſcheidung eines braunen Präcipitats. Wird der Bleizucker mit Vitriol übergoſſen, ſo entbinden ſich eſſigſaure Dämpfe; ſeine Auflöſung trübt ſich, wenn Schwefelſäure hineingetröpfelt wird. Kohlenſaure Alkalien ſchlagen daraus kohlenſaures Bleioxyd und Salzſäure, ſo wie Chlormetalle,

Hornblei, (Chlorblei) nieder. Neutrales weinſaures Kali und Bleizucker zerſetzen ſich gegenſeitig durch doppelte Verwandtſchaft. Das gebildete eſſigſ. Kali enthält aber freie Eſſigſ., weil ſich auch hierbei hyperbaſiſches eſſigſ. Bleioxyd bildet. Eiſen und Zink, die eine nähere Verwandtſchaft zum Sauerſtoff beſitzen, als das Blei, fällen daſſelbe aus der Bleizuckerauflöſung im metalliſchen Zuſtande. Der ſogenannte Bleibaum iſt eine ſolche Ausſcheidung des Bleies; er entſteht, wenn man 2 Loth Bleizucker in 18 Unzen deſt. W. auflöſt, die Auflöſung in ein weites ganz damit ſich erfüllendes Gefäß gießt, dieſes mit einem Korke verſtopft, in welchem ein Zinknagel mit der Spitze ſo eingeſteckt iſt, daß der Kopf deſſelben bis in die Mitte des Glaſes reicht, und das Ganze 24 Stunden lang ruhig ſtehen läßt. Das Blei ſchlägt ſich an dem Zinkknopf als ein ſchwarzgraues lockeres Pulver nieder, das allmälig mit metalliſchem Glanze erſcheint, dann ſehr dünne zierliche Blätter bildet, die binnen der angegebenen Zeit einen ſchönen, aber umgekehrt erſcheinenden Bleibaum darſtellen. Die Bleizuckerauflöſung, ſo wie alle Bleiſalze, wird durch Schwefelwaſſerſtoffſäure ſchwarzbraun getrübt und präcipitirt. Da ſehr geringe Mengen eines Bleiſalzes durch dieſe Säure angezeigt werden, ſo iſt dieſelbe als ein vorzügliches Reagens auf Bleiverbindungen geſchätzt. Ein gleichfalls ſehr ſicheres Entdeckungsmittel des Bleyoxyds ſind die Schwefelſäure und deren Salze im aufgelöſten Zuſtande. Einige Tropfen Schwefelſäure, in eine Bleioxydauflöſung getröpfelt, verurſachen augenblicklich eine weiße Trübung und dergleichen Niederſchlag. Alle auflöslichen Bleipräparate wirken innerlich als Gift. Gegenmittel ſind Glauberſalz- oder Bitterſalzauflöſungen, wodurch die Bleiverbindungen in unauflösliches ſchwefelſaures Bleioxyd verwandelt werden, das ſelbſt in ſtarken Doſen keine ſchädlichen Eigenſchaften zeigt.

Der Bleizucker muß die angegebenen Eigenſchaften beſitzen, ſchön kryſtalliſirt und farblos ſeyn, ſich vollſtändig in deſt. W. auflöſen und die Auflöſung von Blutlaugenſalz nicht bläulich (ſonſt Eiſenoxyd) oder röthlich (Kupferoxyd), ſondern weiß oder gelblichweiß, auch durch Schwefelſäure ſo vollkommen gefällt werden, daß die von dem durch letztere entſtandenen Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit ſich vollkommen in der Wärme verflüchtigt, ohne einen Rückſtand zu laſſen. Öfters ſoll der Bleizucker mit eſſigſaurem Kalk verfälſcht im Handel vorkommen. Dieſer iſt zu erkennen, wenn man in die Bleizuckerauflöſung einen Strom Schwefelwaſſerſtoff leitet, bis alles Blei als Schwefelblei gefällt worden, dann die Flüſſigkeit filtrirt und mit kohlenſ. Kali vermiſcht. Entſteht hiebei ein Niederſchlag (kohlenſaurer Kalk), ſo iſt jene Beimengung erwieſen. Das Schwefelwaſſerſtoffgas darf aber nicht aus Schwefelalkalien oder Schwefelkalk, ſondern muß aus Schwefeleiſen entbunden werden, damit nicht durch mitentwickelte Kohlenſäure, die jene Schwefelverbindungen gewöhnlich enthalten, der Kalk mit dem Blei niederfalle.

2.) **Baſiſches eſſigſaures Bleioxyd.** Dieſes Salz entſteht, wenn man verdünnte Eſſigſäure oder Bleizuckerlöſung mit Bleioxyd kocht oder Bleizuckerlöſung mit dem Bleioxyd unter öfterm Umſchütteln bei gewöhnlicher Tem-

peratur ſtehen läßt. Im letztern Fall bleibt jedoch ein Antheil Bleizucker unverändert neben dem entſtandenen Salz zurück. Das baſiſch eſſigſaure Bleioxyd wird nur im flüſſigen Zuſtande angewendet und jetzt gewöhnlich auf die Weiſe dargeſtellt, daß man 6 Th. Bleizucker mit 3 Th. feingepulverter Bleiglätte genau zuſammenreibt, das Gemenge in einer kleinen Glasflaſche mit 21 Th. deſt. W. in Berührung ſetzt, und das Ganze unter oft wiederholtem Aufſchütteln ſo lange ſtehen läßt, bis die rothe Farbe des Bodenſatzes völlig verſchwunden iſt, worauf man die Flüſſigkeit filtrirt und unter dem Namen Bleieſſig (Acetum plumbicum, Liquor subacetatis plumbi) aufbewahrt.

Früher wurde der Bleieſſig durch Kochen des rohen Eſſigs mit Bleiglätte oder Mennige, bis die Flüſſigkeit Lakmus nicht mehr röthete, bereitet. Da indeſſen der rohe Eſſig viele fremdartige Stoffe enthält, z. B. Weinſteinſäure, Äpfelſäure ꝛc., die ſich mit einem Theil des Bleioxyds zu ſchwer- oder unauflöslichen Verbindungen vereinigen, auch der Farb- und Extraktivſtoff des Eſſigs dem Präparate eine ſehr dunkle Farbe ertheilen, ſo wurde in den früheren Ausgaben der Pr. Pharmac. die Anwendung des deſt. Eſſigs vorgeſchrieben, um ein ungefärbtes reines Präparat darzuſtellen. Da nun aber ſowohl der rohe als deſt. Eſſig von ſehr verſchiedener Stärke vorkommt, ſo mußte auch die Stärke des Bleieſſigs verſchieden ausfallen, und es gab hier nur das einzige von Dörffurt angegebene Mittel, den Bleieſſig von einem ſtets gleichen ſp. G. darzuſtellen, indem man die geſättigte baſiſch eſſigſ. Bleiauflöſung bis auf 1,240 verdunſtete. Wenn man jedoch ſtatt des gefärbten rohen Weineſſigs einen ungefärbten Branntwein- oder Zuckereſſig zur Auflöſung des Bleioxyds anwendet und die Flüſſigkeit zu dem angegebenen ſp. G. verdunſtet, ſo iſt auch der erhaltene Bleieſſig ebenfalls faſt farblos und dem nach der neuen Pharm. aus Bleizucker und Bleiglätte bereiteten ganz gleich. Die Bleiglätte enthält ſtets Kohlenſäure, die ſie aus der Luft angezogen hat, wird dieſe durch gelindes Glühen vorher entfernt, ſo erfolgt die Auflöſung vollſtändiger. Der Kupfergehalt, der aus der Glätte in den Bleieſſig übergeht, läßt ſich entfernen durch Hineinſtellen von Bleiplatten, an welchen ſich das Kupfer metalliſch niederſchlägt. Statt der Bleiglätte hat man ſich auch der Mennige zur Bereitung des Bleieſſigs bedient, die aber als ſolche in der Wärme unauflöslich iſt und nur dadurch auflöslich wird, daß ſie in gelbes auflösliches Oxyd und in braunes unauflösliches Superoxyd zerfällt, daher auch eine größere Menge angewandt werden mußte, von welcher der unaufgelöſte Rückſtand dann größtentheils aus dem erwähnten braunen Superoxyd beſtand.

Von dem Bleieſſig unterſchied man früher das Bleiextract (Extractum Saturni) als eine mehr concentrirte Auflöſung des baſiſch eſſigſ. Bleioxyds, indem man den Bleieſſig noch ſo lange verdunſtete, bis derſelbe zu einem ſp. G. von 1,500 gebracht war, oder, was daſſelbe iſt, bis ein Glas, welches 1 Loth Waſſer faſſen würde, 1½ Loth dieſer Flüſſigkeit aufnahm.

Das Bleioxyd hat eine große Neigung, mit der Eſſigſäure ein baſiſches auflösliches Salz zu bilden. Wird daher das neutrale Salz mit Bleioxyd in

Berührung geſetzt, ſo nimmt es von dieſem noch ſo viel auf, um zum baſiſchen Salz zu werden, welches von einer beſtimmten Zuſammenſetzung iſt.

Der Bleieſſig iſt eine farbloſe Flüſſigkeit von ſehr ſüßem zuſammenziehenden Geſchmack; ſein ſpec. Gew. iſt 1,240. Er röthet Curcumäpapier und färbt den Veilchenſaft grün. Durch gasförmige und in Waſſer aufgelöſte Kohlenſäure wird er theilweiſe zerſetzt; es fällt baſiſch kohlenſaures Bleioxyd (Bleiweiß) zu Boden, und in der Flüſſigkeit befindet ſich neutrales eſſigſaures Bleioxyd (Bleizucker) aufgelöſt. Deshalb muß der Bleieſſig, gegen Zutritt der Luft geſchützt, aufbewahrt werden. Übrigens erleidet er von allen denjenigen Salzen, die den Bleizucker zerlegen, ebenfalls eine Zerſetzung, weshalb auch gemeines Brunnenwaſſer, in welchem immer einige Salze aufgelöſt ſind, von ihm mehr oder weniger getrübt wird. Eine Miſchung aus 1 Th. Bleieſſig und 24 Th. Waſſer führt den Namen Goulards Waſſer (Aqua vegeto-mineral. Goul.) Es iſt weißlich trübe und läßt auch einen weißen Bodenſatz fallen. Wird dieſes als äußerliches Heilmittel dienende Präparat mit deſtill. Waſſer bereitet, ſo iſt es ganz hell oder doch nur ſchwach opaleſcirend, und nur, wenn das deſtillirte Waſſer Kohlenſäure aufgelöſt enthält, entſteht alsbald eine weißliche Trübung und dergleichen Niederſchlag. Der Bleieſſig iſt ein ſo empfindliches Reagens auf Kohlenſäure, daß er dieſelbe noch anzeigt, wenn das Waſſer nur $\frac{1}{100000}$ enthält. Viele Pflanzenauszüge, Opiumtinktur, Quitten- und andere Schleime zerſetzen den Bleieſſig, indem jene Subſtanzen mit dem Bleioxyd flockige harzige Miſchungen bilden.

Der Bleieſſig kann mit Kupferoxyd verunreinigt vorkommen, wenn die Bleiglätte kupferhaltig war, und das Kupfer nicht durch Bleiſpäne ausgefällt wurde. Es wird entdeckt, wenn man Ätzammoniakflüſſigkeit im Überſchuß hinzugießt, und die über dem ausgeſchiedenen Präcipitat ſtehende Flüſſigkeit eine blaue Farbe annimmt. Hat ſich durch Luftzutritt aus dem Bleieſſig Bleioxyd ausgeſchieden, ſo röthet derſelbe Lakmuspapier. Das baſiſch eſſigſaure Bleioxyd kryſtalliſirt aus ſeiner ſehr concentrirten Auflöſung in weißen, durchſichtigen Blättern.

Leichter läßt es ſich in feſter Form darſtellen, wenn die bis zum Kryſtalliſationspunkt abgedampfte eſſigſaure Bleiauflöſung mit ihrem 4fachen Volumen Alkohol vermiſcht wird, wo es als ein weißes Pulver zu Boden fällt. Es beſteht aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Eſſigſäure.

Zincum aceticum. (Acetas Zincicus.) Eſſigſaures Zinkoxyd.

Das metalliſche Zink wird mit Leichtigkeit unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas von der Eſſigſäure aufgelöſt. Das eſſigſaure Zinkoxyd kann nach 2 Methoden dargeſtellt werden.

a.) Man trage fein zertheiltes metalliſches Zink in kleinen Antheilen nach und nach in concentrirten Eſſig ein, bis die letzt eingetragenen Antheile, ſelbſt bei Anwendung gelinder Wärme, ungelöſt liegen bleiben. Die hell ab-

gegoſſene Auflöſung verdunſte man hierauf in einer Porzellanſchale bis zum Kryſtalliſationspunkt und laſſe dieſelbe erkalten. Das eſſigſaure Zinkſalz kryſtalliſirt in 6ſeitigen Tafeln; ſämmtliche Kryſtalle werden auf ein Filter gebracht und in gelinder Wärme getrocknet. Da indeſſen chemiſch reines Zink wohl ſelten zu Gebot ſtehen dürfte und das in Handel gebrachte Zink ſtets mit andern Metallen verunreinigt vorkommt, ſo muß die eſſigſaure Zinkauflöſung, ehe ſie zur Kryſtalliſation zu bringen iſt, auf die bei Zinc. sulph. angegebene Weiſe gereinigt werden.

b.) Durch doppelte Wahlverwandtſchaft kann das eſſigſaure Zinkoxyd mittelſt eſſigſauren Bleioxyds und ſchwefelſauren Zinkoxyds dargeſtellt werden, indem man in eine Auflöſung des ſchwefelſauren Zinkoxyds ſo lange Bleizuckerauflöſung eingießt, als ein Niederſchlag entſteht. Die über letzterem ſtehende Flüſſigkeit, welche nun eſſigſaures Zinkoxyd aufgelöſt enthält, iſt von dem Niederſchlag hell abzufiltriren, mit reiner Eſſigſäure anzuſäuren und durch hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas von jeder Spur Blei zu befreien, welches ſich als ſchwarzes Schwefelblei ausſcheidet, während bei vorwaltender Eſſigſäure das Zinkſalz von dem Schwefelwaſſerſtoff keine Zerſetzung erleidet. Die Flüſſigkeit wird hierauf von dem Schwefelblei abfiltrirt und daraus durch gelindes Verdunſten das Zinkſalz in Kryſtallen dargeſtellt. Auch durch metalliſches Zink läßt ſich der Bleizucker zerlegen und eſſigſaures Zink gewinnen, wenn man 1 Theil Bleizucker in 14 Theilen Waſſer auflöſt und ſo lange mit Zink in Berührung ſtellt, bis Schwefelwaſſerſtoff keinen gefärbten, ſondern nur einen reinen, weißen Niederſchlag in der Flüſſigkeit hervorbringt. Bei der Bereitung des eſſigſauren Zinkoxyds mittelſt Bleizuckers ſind jedoch die Bemerkungen von Wackenroder (Annal. der Pharm. X. S. 49—85) zu berückſichtigen, nach denen der Schwefelwaſſerſtoff nur das an Eſſigſ. gebundene Bleioxyd aus der ſtark mit Eſſigſ. geſäuerten Flüſſigkeit niederſchlägt, aber nicht das an Schwefelſ. gebundene. Man iſt aber nicht wohl ſicher, daß ſich nicht Schwefelſ. entweder ſchon im Bleizucker befindet oder durch das Waſſer oder auf andere Weiſe bei Darſtellung des Zinkſalzes in die Flüſſigkeit gelangt, wodurch dann eine Verunreinigung mit Blei herbeigeführt werden kann.

Das eſſigſaure Zinkſalz hat ſeidenartigen Glanz und talkartiges Anſehen, bleibt an der Luft trocken und verliert nur bei langer Aufbewahrung etwas von ſeiner Säure. In W. iſt es leicht auflöslich, und wird im Feuer unter Verflüchtigung eines Theils Oxyds zerſetzt. Auf Kohlen brennt es mit blauer Flamme, gelbes Oxyd zurücklaſſend. Es beſteht aus gleichen Atomen Säure und Oxyd.

Acidum benzoicum. Flores benzoës. Benzoeſäure. Benzoeblumen.

Dieſe Säure findet ſich am reichlichſten im Benzoeharze, dann auch in vielen andern Pflanzenſtoffen, z. B. in der Vanille, peruv. Balſam, Zimmt,

Meliloten ꝛc.; ſie bildet ſich ferner durch Einwirkung der Luft auf einige ätheriſche Öle, namentlich auf das Bittermandelöl, und iſt ferner auch ein Produkt der trocknen Deſtillation der Fett- und Talgarten. Dumas und Pelicot (Annal. d. Chim. Nr. 34. 352) halten jedoch die aus Fett geſchiedene Säure für eine von der Benzoeſ. verſchiedene Säure. Die aus Pferdurin dargeſtellte Säure, die lange Zeit für Benzoeſäure gehalten wurde, erkannte Liebig ebenfalls für eine eigne Säure, die ſich aber durch Sublimation theilweiſe in Benzoeſäure verwandelt. Sie ſcheint eine Verbindung von Benzoeſ. mit einer thieriſchen Subſtanz zu ſeyn, und wird mit dem Namen Hippurſäure bezeichnet.

Die Darſtellung der Benzoeſäure geſchieht aus dem Benzoeharze; es ſind hierzu mehrere Methoden anwendbar.

1.) Durch Sublimation. Gepulvertes Benzoeharz wird in ein irdenes Geſchirr oder in einen flachen Tiegel von Steingut geſchüttet, daſſelbe mit einer ſpitzigen Tute von weißem Fließpapier bedeckt und über letztere noch eine 2te von Schreibpapier geſetzt. Beide Tuten werden um den Rand des Tiegels gelegt und mit Bindfaden befeſtigt. Der Boden des Geſchirrs iſt nun mäßig zu erwärmen, wobei die Benzoe bald ſchmilzt und unter Verbreitung eines wohlriechenden ſtechenden Dampfes deſſen Einathmen, da er Huſten erregt, man jedoch möglichſt vermeiden muß, ſich die Benzoeſäure in den Tuten als ſchöne ſilberweiße glänzende Nadeln ſublimirt. Von Zeit zu Zeit müſſen die Tuten durch andere erſetzt und die Blumen mit einem Federbart herausgeſtrichen werden. Zuletzt erſcheinen die Kryſtalle bei verſtärktem Feuer gelblich, wo die Arbeit beendiget iſt. Es läßt ſich jedoch durch dieſes Verfahren nicht alle Benzoeſäure aus dem Benzoeharze ausſcheiden, und das rückſtändige Harz hält noch einen Antheil derſelben zurück.

2.) Man übergieße 1 Th. gepulverte Benzoe in einem gläſernen Kolben mit 4 Th. Alkohol und digerire das Gemenge ſo lange, bis das Harz gelöſt iſt. Die Auflöſung wird noch heiß filtrirt, mit 12 Th. Waſſer verſetzt, durch anhaltendes Rühren das Ganze zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge vereiniget und hierauf aus einem Kolben mit angefügtem Helm oder auch aus einer Deſtillirblaſe der Alkohol davon abdeſtillirt. Die rückſtändige Flüſſigkeit, noch heiß filtrirt, gibt beim Erkalten kryſtalliſirte Benzoeſäure, die man auf einem Filter ſammelt und in gelinder Wärme trocknet. Aus der von den Kryſtallen abgegoſſenen Flüſſigkeit ſcheidet ſich beim Verdunſten und nachherigen Erkalten derſelben noch etwas Benzoeſäure in Kryſtallen aus.

3.) Man vermenge 10 Theile gepulverte Benzoe mit 1 Theil kohlenſauren Kalis und koche das Gemenge mit 64 Theilen Waſſer unter beſtändigem Umrühren. Sobald das Harz ſchmilzt und zuſammenbackt, wodurch die Einwirkung der Flüſſigkeit auf das Innere des Harzkuchens verhindert wird, muß man es erkalten laſſen, herausnehmen, von neuem pulvern, wieder mit der Lauge kochen, und dieſes Verfahren noch 2 bis 3mal wiederholen, damit alle Säure vollkommen aus dem Harze ausgezogen werde. Die Lauge wird alsdann von dem rückſtändigen Harze abfiltrirt und nach dem

Erkalten mit verdünnter Schwefelſäure ſo lange verſetzt, als ein weißer Niederſchlag, welcher Benzoeſäure iſt, erſcheint, derſelbe dann mit kaltem Waſſer ausgeſüßt und zwiſchen Fließpapier getrocknet.

4.) Man vermenge 24 Unzen gepulverte Benzoe mit 9 Unzen zerriebenen kohlenſauren Natrums und rühre das Gemenge in einer Porzellanſchale mit Waſſer zu einem Brei an. Die breiartige Maſſe wird hierauf 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren und Erſetzen des verdunſtenden Waſſers digerirt, dann mit 18 Pfund W. verdünnt, in einem zinnernen Keſſel ſo lange gekocht, bis ohngefähr noch 12 Theile Flüſſigkeit übrig ſind. Die Flüſſigkeit, welche benzoeſaures Natrum und überſchüſſiges, mit Benzoeharz verbundenes kohlenſaures Natrum aufgelöſt enthält, trenne man von dem unaufgelöſt gebliebenen Harze durch Decantiren und füge derſelben ſo viel verdünnte Schwefelſäure nach und nach unter beſtändigem Umrühren hinzu, bis das überſchüſſige kohlenſaure Natrum beinahe geſättiget iſt, wodurch die in dieſem aufgelöſt geweſenen Harztheile ausgeſchieden werden. Man trenne die Flüſſigkeit von dem Harz durch ein Filter, verdunſte ſie bis auf 6 Pfund und ſetze zu derſelben, während ſie noch heiß iſt, aufs neue ſo viel verdünnte Schwefelſäure, daß die Menge der im Ganzen verbrauchten, aus 1 Th. Vitriolöl und 5 Th. Waſſer beſtehenden Säure 24 Unzen betrage. Während jetzt die Flüſſigkeit erkaltet, ſcheidet ſich die Benzoeſäure in Kryſtallen aus, nach deren Hinwegnahme man die Lauge wieder einengt, wo nochmals Säure beim Erkalten der Flüſſigkeit anſchießt, bis endlich zuletzt Glauberſalz erſcheint, das aber durch ſeine von der Benzoeſäure völlig verſchiedene Form leicht erkannt werden kann. Sämmtliche erhaltene kryſtalliſirte Säure wird mit wenig kaltem Waſſer von der anhängenden Mutterlauge befreit und auf Fließpapier getrocknet. Statt der kohlenſauren Alkalien läßt ſich auch die Benzoeſäure durch Ätzammoniak und Ätzkalkerde aus der Benzoe ausziehen; bei Anwendung der letzteren, wo auf 5 Theile Benzoe, 1 Th. Kalk und 10—12 Theile W. anzuwenden iſt, muß man ſich aber der Salzſäure zur Zerlegung der benzoeſauren Kalkerde bedienen, um eine Verunreinigung mit Gyps zu vermeiden. Durch Auskochen des Benzoeharzes mit Waſſer allein wird nur wenig Säure erhalten, da die Säure zu innig mit dem Harze verbunden und im Waſſer ſchwerauflöslich iſt.

5.) Ein Pfund pulveriſirtes Benzoeharz reibe man langſam mit einer Löſung von 1¼ Unzen kohlenſ. Kali in 3 Pfund W. zuſammen und laſſe das Gemenge unter öfterem Umſchütteln in einer Flaſche circa 8 Wochen lang ſtehen. Beim Öffnen des Stöpſels wird etwas Kohlenſäure entweichen, die meiſte aber bleibt in der kalten Flüſſigkeit gelöſt oder verbindet ſich mit einem Antheil Kali zu doppeltkohlenſaurem Kali. Nach dieſer Zeit filtrire man das Gemenge, waſche mit kaltem W. aus und behandle die Flüſſigkeit mit verdünnter Vitriolſäure, wodurch man eine ganz ſchöne und reine ſchneeweiße Benzoeſäure erhält. Der Rückſtand auf dem Filter hat den Benzoegeruch noch in hohem Grade und kann als Parfüm benutzt werden. Dieſe Methode hat

den Vorzug, daß das Zuſammenfließen des Harzes nicht ſtatt finden kann und die Säure keiner weitern Reinigung bedarf. (Buchn. Repert. I. p. 243.)

Die Darſtellung der Benzoeſäure durch Sublimation aus dem Benzoeharze gründet ſich auf die Flüchtigkeit derſelben in der Wärme. Da ſich gleichzeitig auch etwas flüchtiges Öl aus der Benzoe entbindet, ſo iſt ſie mit einem geringen Antheil deſſelben verbunden, von dem ſie auch den Geruch nach Benzoe beſitzt. Wenn in dem Kolben, in welchem man Benzoeſäure ſublimiren will, einige Tropfen Alkohol oder eine Spur Alkoholdampf vorhanden ſind, ſo legt ſich die Säure nicht als kryſtalliniſcher Sublimat an den Wänden an, ſondern fließt gleichſam wie Ölſtreifen von der Wölbung des Kolbens zurück und erſtarrt am Boden des Gefäßes zu kryſtalliniſchen Wärzchen. (Buchner in ſ. Repert. XXXIII. S. 426.) Der Alkohol löſt das Benzoeharz bis auf die zufällig dabei befindlichen Verunreinigungen faſt ganz auf; Waſſer ſcheidet aus der Auflöſung das Harz aus; die Säure bleibt aber, nachdem der Alkohol durch Deſtillation abgeſchieden, in dem heißen Waſſer gelöſt und kryſtalliſirt aus der heiß filtrirten Flüſſigkeit beim Erkalten. Wird das Benzoeharz mit der Auflöſung eines kohlenſauren Alkalis oder mit Ätzkalkerde und Waſſer in der Wärme behandelt, ſo tritt alle Benzoeſäure an das Alkali oder an die Kalkerde und bildet ein leichtauflösliches Salz, welches auf Zuſatz einer ſtärkeren Säure wieder zerſetzt wird. Geſchieht der Zuſatz der Schwefelſäure, nachdem die Salzlauge ſchon erkaltet iſt, ſo fällt die Benzoeſ. in Pulverform zu Boden; ſie ſcheidet ſich aber in Kryſtallen aus, wenn die Flüſſigkeit erſt nach dem Zuſatz der Schwefelſäure erkaltet iſt. Damit bei Anwendung des kohlenſauren Kalis zur Ausziehung der Benzoeſäure dieſe nach ihrer Fällung durch Schwefelſ. nicht mit ſchwefelſ. Kali verunreiniget bleibt, welches wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit nicht gut ſich durch kaltes Waſſer entfernen läßt, ſo ſetze man noch ein Verhältniß Schwefelſ. mehr hinzu, als zur Zerlegung des benzoeſ. Kalis erforderlich iſt, damit das leicht auflösliche 2fach ſchwefelſ. Kali entſtehe, das der Benzoeſäure ſehr leicht ſchon durch kaltes Waſſer entzogen werden kann. Das Zuſammenfließen des Harzes wird verhindert, wenn man überſchüſſiges kohlenſ. Natrum anwendet und das Gemenge zuerſt in Breiform eine Zeitlang digerirt, bevor es zum Kochen erhitzt wird. Das im Ueberſchuß vorhandene Natrum bildet mit dem Harz eine eigne Verbindung — eine Art Benzoeſeife — die mit in die Auflöſung übergeht und vor Ausſcheidung der Benzoeſäure durch ſo viel Schwefelſäure, als zur Sättigung dieſes Antheils Raum erforderlich iſt, zerſetzt werden muß. Zum pharmaceutiſchen Gebrauch iſt die nach den beſchriebenen Verfahrungsarten dargeſtellte Benzoeſäure in der Regel rein genug; hat ſie aber von anhängendem Öl oder Harztheilen eine gelbe Farbe, ſo muß ſie vor ihrer Anwendung gereiniget werden. Man löſt ſie nochmals in kochendem Waſſer auf, filtrirt die Auflöſung durch weißen Filz (der ſich hierzu beſſer als Fließpapier eignet) und läßt erkalten, wo die Säure in weißen Kryſtallen anſchießt; oder man digerirt die gefärbte Benzoeſ. mit verdünnter Salpeterſ., welche die färbenden Theile zerſtört, deſtillirt die Salpeterſäure davon ab und löſt die rückſtändige Benzoeſ. im heißen W. Sehr

leicht iſt ſie auch durch Sublimation von anhängenden Verunreinigungen zu befreien. Man bringt ſie in einen gläſernen Kolben, ſtellt denſelben etwas ſchief in eine kleine Kapelle, damit die ſich ſublimirende Säure nicht auf den Boden zurückfalle, und verſchließt die Mündung des Kolbens loſe mit Papier. Bei ſehr geringer Wärme erfolgt die Sublimation der Säure, und ſchon mit 3—4 kleinen Kohlen laſſen ſich bedeutende Mengen ſublimiren. Sobald der obere Theil des Kolbens mit einem Schnee von glänzenden Kryſtallblättchen oder Nadeln erfüllt iſt, entfernt man den Kolben vom Feuer, nimmt das Sublimat heraus und erhitzt dann die auf dem Boden erſtarrte Maſſe von neuem, was man ſo oft und ſo lange wiederholt, bis endlich kein Sublimat mehr erſcheint. Ein Zuſatz von $\frac{1}{6}$ ausgeglühten Kohlenpulvers zur Säure vor der Sublimation gewährt den Vortheil, daß die öligen Theile durch die Kohle mehr fixirt bleiben. Buchner (Repertorium der Pharmacie 15. B. S. 438) bemerkte bei der Sublimation der Benzoeſ. auf einem ſehr heißen Stubenofen eine ſtarke Phosphorescenz derſelben. Rigini löſt die unreine Benzoeſ. in der 4—5fachen Menge mit 6 Theilen W. verdünnten Schwefelſäure unter Zuſatz von etwas ganz reiner Thierkohle kochend auf, filtrirt noch heiß, wo nach dem Erkalten des Filtrats die Benzoeſäure kryſtalliſirt. Die Kryſtalle werden auf einem Filter mit Waſſer abgewaſchen und im Schatten getrocknet. In der Schwefelſäure bleibt das Harz und Öl aufgelöſt zurück. Erſcheint die Säure noch nicht völlig geruchlos, ſo muß die Operation noch wiederholt werden.

Die Benzoeſäure erſcheint entweder als ein weißes faſt kryſtalliniſches Pulver, oder in weißen, etwas biegſamen, durchſcheinenden, perlmutterglänzenden Blättchen, welche in der Luft beſtändig ſind. Ihr Geſchmack iſt ſchwach ſauer oder vielmehr ſtechend ſüßlicht, im Halſe ein ſcharfes brennendes Nachgefühl erregend, ihr Geruch vanillenartig, vorzüglich beim Erwärmen. Dieſer Geruch kommt aber der Säure eigentlich nicht zu, ſondern rührt von noch anhängenden Öltheilen her, tritt daher auch bei der ſublimirten Säure deutlicher hervor, als bei der auf naſſem Wege bereiteten. Wird die Benzoeſäure öfter in Alkohol aufgelöſt und mit Waſſer daraus gefällt, ſo bleiben die Öltheilchen in der Flüſſigkeit gelöſt, und die Säure iſt dann geruchlos. Beim gelinden Erwärmen ſchmilzt dieſelbe wie Fett, erkaltet ſtellt ſie eine ſtrahlige Maſſe dar, ſtärker erhitzt ſublimirt ſie ſich in verſchloſſenen Gefäßen unzerſetzt; wird ſie aber in einem ſilbernen Löffel bei Zutritt der Luft erhitzt, ſo verflüchtiget ſie ſich mit einem weißen, Huſten und Nieſen erregenden Dampf, der ſich leicht entzündet und ohne bemerkbaren Rückſtand verbrennt. Sie wird von 200 Theilen kalten und von 30 Theilen warmen Waſſers aufgelöſt; läßt man die geſättigte Auflöſung erkalten, ſo geſteht ſie, indem $\frac{19}{20}$ der Säure ausſcheiden, zu einer aus dünnen Nadeln beſtehenden Maſſe, aus welcher man die übrige Auflöſung herauspreſſen kann. Die Auflöſung der Benzoeſäure röthet Lakmus, kaum aber den Veilchenſaft. Alkohol löſt die Benzoeſäure leicht und vollkommen auf; die Auflöſung brennt angezündet mit hellrother rauchender, zuletzt funkenſprühender Flamme. Schwefel- und Salpeterſäure

löſt ſie ohne Veränderung auf, Waſſer ſcheidet ſie daraus unverändert ab. Sie iſt auch in Äther, ſo wie in ätheriſchen Ölen auflöslich, läßt ſich auch mit Fett zuſammenſchmelzen. Im aufgelöſten Zuſtande iſt die Benzoeſäure noch weit flüchtiger, als im trocknen; daher beim Verdampfen ihrer Auflöſung eine bedeutende Menge Säure mit den Waſſerdämpfen verflüchtigt wird. Mit Sand vermengt und in einer Retorte erhitzt, zerſetzt ſie ſich faſt ganz unter Entwicklung von vielem brennbaren Gas. Auf ſchmelzenden Salpeter geworfen, verpufft ſie raſch und entzündet ſich auf einem glühenden Eiſen. Ihre Verwandtſchaft zu den Baſen iſt nur ſchwach; die benzoeſauren Salze fällen die Eiſenoxydſalze als unauflösliches benzoeſaures Eiſenoxyd. Eine Auflöſung des benzoeſ. Ammoniaks, die $\frac{1}{32000}$ des Salzes enthält, wird nach Buchner jun. (Verſuche über das Verhalten der Auflöſungen chemiſcher Stoffe zu Reagentien S. 27) noch durch eine Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls weißflockig niedergeſchlagen.

Die waſſerfreie Benzoeſäure iſt nach Liebig und Wöhler (Annal. d. Ph. III. 209) als das Oxyd eines eigenthümlichen Radikals anzuſehen, das hinſichtlich ſeines Verhaltens zu den chemiſch-einfachen Stoffen mit dem Cyan ſich ganz übereinſtimmend zeigt, aber aus 3 Elementen zuſammengeſetzt iſt. Dieſer Körper hat den Namen Benzoyl erhalten; es iſt aber bis jetzt noch nicht gelungen, ihn für ſich darzuſtellen; man kennt daher das Benzoyl nur in ſeinen Verbindungen mit andern Körpern. Das Benzoyl beſteht aus 14 At. Kohlenſtoff, 10 At. Waſſerſtoff und 2 At. Sauerſtoff. Tritt noch 1 At. Sauerſtoff an das Benzoyl, ſo entſteht die waſſerfreie Benzoeſäure, die in 100 Theilen 74,378 Kohlenſtoff, 4,567 Waſſerſtoff, 21,055 Sauerſtoff beſteht. Die kryſtalliſirte Benzoeſäure enthält noch 1 At. Waſſer, beſteht daher aus 14 At. Kohlenſtoff, 12 At. Waſſerſtoff, 4 At. Sauerſtoff. Verbindet ſich das Benzoyl mit 2 At. Waſſerſtoff, ſo entſteht der Benzoylwaſſerſtoff, der das von der Blauſäure befreite gelbe, ſchwere Bittermandelöl darſtellt. Das Bittermandelöl (Benzoylwaſſerſtoff) oxydirt ſich an der Luft, 2 At. Sauerſtoff daraus aufnehmend, zur kryſtalliſirten Benzoeſäure, ſo daß alſo 1 At. des aufgenommenen Sauerſtoffs ſich mit 2 At. Waſſerſtoff zu Waſſer verbunden hat. Das Benzoyl kann ſich auch mit Chlor, Brom, Schwefel, Jod und Cyan verbinden. Letztere Verbindung findet ſich auch fertig gebildet in dem Bittermandelwaſſer.

Die reine Benzoeſäure zeichnet ſich aus durch ihre weiße Farbe, leichte Auflöslichkeit in Alkohol, gänzliche Verflüchtigung in der Hitze und daß ſie ohne einen Rückſtand zu laſſen, verbrennt. Die aus dem Pferdurin geſchiedene Säure (Hippurſäure) hinterläßt in der Hitze eine bedeutende Menge einer poröſen Kohle und gibt unter Entwicklung des Geruchs nach Blauſäure ein kryſtalliniſches aus Benzoeſäure, die mit etwas Ammoniak verbunden iſt, beſtehendes Sublimat, aus welchem ſich mittelſt verdünnter Salzſäure das Ammoniak entfernen läßt. Die in den Fabriken aus Pferdurin gewonnene Säure wird aber, bevor ſie in den Handel kommt, mit Zuſatz von etwas Benzoeharz, um ihr den eigenthümlichen Benzoegeruch mitzutheilen, ſublimirt,

wodurch ihr widerlicher Geruch nach Pferdeſchweiß verlarvt wird. Beſitzt die Benzoeſäure eine gelbe oder gelbbräunliche Farbe, ſo enthält ſie noch harzige Theile. Eine Verunreinigung mit Schwefelſäure oder einem ſchwefelſauren Salze wird erkannt, wenn in der mit der 20fachen Menge Waſſer gemachten Auflöſung der Benzoeſäure auf Zuſatz von Barytſalpeterlöſung ein Niederſchlag entſteht, der in verdünnter Salpeterſäure unauflöslich iſt. Wird die Auflöſung der Benzoeſäure mit Kali oder Ammoniak geſättigt und es entſteht dann in der neutralen Lauge auf Zuſatz von Cyaneiſenkalium eine blaue Färbung oder ein dergleichen Niederſchlag, ſo enthielt die Säure Eiſenoxyd. Andere metalliſche Beimiſchungen werden in dieſer Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoff angezeigt. Wurzer fand auch die Benzoeſäure mit einer Art gröblich gepulverten Faſergypſes von ſeidenartig perlmutterartigen Glanz verfälſcht; eine Verfälſchung, die aber leicht durch Auflöſen in Alkohol und Verflüchtigen der Säure erkannt wird, wo dieſe Beimengung im Rückſtande bleibt.

Mitſcherlich (Pogg. Ann. XXIX. S. 231 XXXI. S. 283) betrachtet die Benzoeſäure als eine Verbindung von Benzin (einer eigenthümlichen, von ihm entdeckten Subſtanz) und Kohlenſäure, dieſe Annahme darauf gründend, daß wenn man nemlich 1 Th. Benzoeſ. mit 3 Th. gebrannten und gelöſchten Kalk deſtillirt, zuerſt Waſſer und zuletzt eine farbloſe, ölartige Flüſſigkeit übergeht, die auf dem W. ſchwimmt und das Benzin darſtellt, während kohlenſaurer Kalk in der Retorte zurückbleibt. Das Benzin beſitzt einen angenehmen ätheriſchen Geruch, kryſtalliſirt in der Kälte und beſteht aus 3 At. Kohlenſtoff und 3 At. Waſſerſtoff; mit mehreren einfachen und zuſammengeſetzten Körpern, z. B. mit Kohlenſt., Stickſt., Chlor, Salpeterſ. Schwefelſäure u. ſ. w. geht es verſchiedene eigenthümliche Verbindungen ein.

Acidum boracicum. Sal sedativum Hombergi. Boraxſäure. Sedativſalz.

Die Boraxſäure iſt im Borax an Natrum gebunden enthalten, findet ſich auch im freien Zuſtande in verſchiedenen heißen Quellen Italiens und macht einen Beſtandtheil verſchiedener Mineralien aus, als z. B. des Boracits, des Deutoliths ꝛc. Die vulkaniſch (aus Toskana) kommende Boraxſäure iſt jetzt ſo wohlfeil durch den Handel zu beziehen (das Pfund kommt ſelbſt aus der 2 und 3ten Hand bezogen nur auf 36 kr.), daß man kaum nöthig hat, dieſe Säure durch Zerlegung des Borars zu bereiten, indem ſich die vulkaniſche Säure durchs Umkryſtalliſiren leicht reinigen läßt.

Um ſie aus dem Borax darzuſtellen, werden 4 Theile Borax in 9 Th. Waſſer aufgelöſt und ſo lange Vitriolöl zugetröpfelt, bis die Miſchung merklich ſauer ſchmeckt, wozu etwa zwei Unzen erforderlich ſind. Nachdem alles durcheinander gerührt worden iſt, wird die Miſchung in einem Glas oder Porzellangefäß an einem kühlen Ort der Kryſtalliſation überlaſſen. Die Boraxſäure ſcheidet ſich in weißen biegſamen glänzenden Schuppen aus, die

durch ein Filtrum abzuſondern ſind, worauf die übrige Lauge noch ſo lange abzudampfen iſt, als ſich noch etwas von der Säure ausſcheidet. Beim weiteren Verdunſten der Lauge ſchießt zuletzt Glauberſalz an. Die Boraxſäure löſe man, um ſie von der anhängenden Vitriolſäure und Glauberſalz zu befreien, in 5 Theilen kochendem W. auf und laſſe ſie nochmals kryſtalliſiren.

Der Borax beſteht aus Boraxſäure und Natrum; kommt die Auflöſung deſſelben mit Schwefelſ. in Berührung, ſo verbindet ſich dieſe mit dem Natrum zu Glauberſalz und die Boraxſäure wird frei, welche nun aus der Flüſſigkeit herauskryſtalliſirt, während das leichtlösliche Glauberſalz aufgelöſt bleibt und erſt zuletzt, wenn alle Boraxſäure beinahe ausgeſchieden iſt, in großen Kryſtallen anſchießt.

Die Boraxſäure beſitzt einen kaum merklich ſauren, mehr bitterlich kühlenden, zuletzt ſüßlichen Geſchmack, fühlt ſich gleichſam fettartig an, iſt geruchlos, entwickelt aber, wenn Schwefelſäure auf ſie gegoſſen wird, einen vorübergehenden Moſchusgeruch (Stoer de sale sedat. Homberg. Tubig 1778). Sie iſt in 20 Th. kalten und in 3 Theilen kochenden Waſſers auflöslich; die Auflöſung röthet Lakmus und Veilchenſaft. Papier, welches in die heiße geſättigte Auflöſung getaucht und dann wieder getrocknet worden iſt, brennt mit einer grünen Flamme. In Alkohol iſt ſie leicht löslich; dieſe Auflöſung reagirt alkaliſch, d. h. ſie bräunt Curcumäpapier und brennt mit ſchön grüner Farbe. Sie iſt völlig feuerbeſtändig; im feuchten Zuſtande aber der Einwirkung des Feuers ausgeſetzt, wird ſie von den Waſſerdämpfen mechaniſch mit in die Höhe geriſſen; auf dieſe Weiſe entdeckte ſie zuerſt Homberg, als er eine Miſchung aus Borax, gebranntem Eiſenvitriol und Waſſer in einem mit Helm verſehenen Kolben im Sandbade der Sublimationshitze ausſetzte, wo ſie als ein lockerer Körper ſublimirte. Nach dieſer Bereitungsart führte ſie ſonſt den Namen flüchtiges narkotiſches Vitriolſalz (Sal volatile vitrioli narcoticum). Wird ihre Auflöſung bis zum Sieden erhitzt, ſo verflüchtiget ſich mit den Waſſerdämpfen ebenfalls eine große Menge Säure; ſo wie aber alles Waſſer verdunſtet iſt, bleibt ſie völlig feuerbeſtändig zurück. Im kryſtalliſirten Zuſtande enthält ſie 6 At. Waſſer, wovon die eine Hälfte als Kryſtallwaſſer, die andere Hälfte aber als Hydratwaſſer anzuſehen iſt; erſteres entweicht nemlich ſchon in gelinder Hitze, wobei die Säure verwittert; letzteres aber läßt ſie erſt in der Glühhitze unter ſtarkem Aufſchäumen fahren. Die waſſerfreie Säure ſchmilzt in einem ſilbernen Löffel mit grünem, hin und wieder ausfahrendem Lichte, zu einer hellen, durchſichtigen, glasähnlichen Maſſe, im Tiegel aber zu einer milchweißen Subſtanz. An der Luft liegend, wird die verglaſte Boraxſäure, Waſſer aus derſelben anziehend, undurchſichtig, indem ſie ſich mit einem weißen Staube bedeckt. Sie löſt ſich auch in der Wärme in Ölen, vorzüglich im Steinöl, und ſchmilzt mit Ruß zu einer ſchwarzen, dem Erdharze ähnlichen Maſſe zuſammen, die in Waſſer löslich iſt, aber nur ſchwierig verbrennt. Da die Boraxſäure im waſſerfreien Zuſtande ſo äußerſt feuerbeſtändig iſt, ſo

treibt ſie die meiſten anderen Säuren, die ſich in der Hitze verflüchtigen, aus ihren Salzen in ſtarker Glühhitze aus, obwohl ſie nur geringe Verwandtſchaft zu den Salzbaſen beſitzt. Mit der Schwefelſäure ſcheint ſich die Boraxſäure chemiſch verbinden zu können, wenn bei ihrer Ausſcheidung ein Überſchuß von Schwefelſäure vorhanden iſt. In dieſem Falle beſitzt ſie einen ſcharfſauren Geſchmack und muß zur Entfernung der Schwefelſ. in einem Tiegel geglüht, dann wieder in Waſſer aufgelöſt und kryſtalliſirt werden. Die Boraxſäure beſteht aus gleichen Atomen Boron und Sauerſtoff. Mit den Baſen bildet ſie eigenthümliche Salze, die gleich der Säure ſelbſt in der Hitze zu einem durchſichtigen Glaſe ſchmelzen und ſich im Fluſſe mit verſchiedenen Metalloxyden zu eigenthümlich gefärbten Gläſern verbinden. Die Salze mit alkaliſcher Baſis reagiren alkaliſch, aber ſchwächer als die kohlenſauren Salze. Die reine Boraxſäure löſt ſich ohne Rückſtand in Alkohol auf; die wäßrige Auflöſung darf durch Barytſalze nicht getrübt werden.

Das Boron, die Grundlage der Boraxſäure, iſt eine einfache Subſtanz, von dunkel olivengrüner Farbe, ſchwerer als Vitriolöl, geſchmack- und geruchlos, unlöslich in Waſſer und Alkohol. Es iſt ein Nichtleiter der Electrizität. In Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft verbrennt es bei höherer Temperatur zu waſſerfreier Boraxſäure. Das Boron läßt ſich darſtellen, wenn gepulverte verglaſte Boraxſäure mit gleichviel zerſchnittenem Kalium in einem Flintenlauf erhitzt wird, welcher mit einer pneumatiſchen Röhre verſehen iſt, die in Queckſilber taucht. Das Kalium entzieht der Boraxſäure den Sauerſtoff, verwandelt ſich in Kali und das Boron bleibt zurück, wenn die geglühte Maſſe mit verdünnter Salzſäure ausgekocht wird.

Natrum boracicum. Boras natricus. Borax.
Boraxſaures Natrum. Borax.

Der Borax iſt ein natürliches Product, welches aus Perſien, Tibet, China, Japan zu uns kommt. Er findet ſich daſelbſt auf dem Boden mehrerer Seen, welche in der wärmeren Jahreszeit austrocknen; zum Theil wird er auch aus der Erde gegraben. Der rohe Borax führt im Handel den Namen Tinkal und erſcheint in mehr oder weniger großen Kryſtallen, welche undurchſichtig ſind, eine graugrünliche Farbe haben, ſich fett anfühlen laſſen und mit mancherlei fremdartigen, ſchleimigen, fettigen Theilen vermengt ſind; zum Theil wird er auch in großen, weißen oder weißgrauen Klumpen aus China, welche weniger fett riechen und mit weißem Staube bedeckt ſind, nach Europa gebracht. Der Borax wird in eigenen Anſtalten durch Behandlung ſeiner Auflöſung mit wenig Kalk und Chlorcalcium, wodurch die fettige Subſtanz in unlösliche Kalkſeife verwandelt wird, oder indem man den färbenden fetten Stoff durch Schmelzen des Borax zerſtört, gereiniget und durch nachheriges Verdampfen und langſames Abkühlen der filtrirten Auflöſung in kryſtalliniſcher Form dargeſtellt. Der gereinigte Borax führt den Namen venetianiſcher Borax, indem früher das Raffiniren deſſelben nur in Venedig

veranſtaltet wurde. Ein bedeutender Theil Borax wird jetzt in franzöſiſchen Fabriken durch Sättigung der aus Italien eingeführten Boraxſäure mit Natrum dargeſtellt.

Der gereinigte Borax bildet ziemlich große, feſte, halbdurchſichtige, glänzende Kryſtalle, welche doppelt 6ſeitige Pyramiden ſind, kommt aber gewöhnlich nur in unregelmäßigen, auf der Oberfläche zuweilen beſtäubten Bruchſtücken vor. Sein ſpec. Gew. iſt 1,75. Er hat einen milden, ſüßlichen, nachher laugenhaft bittern Geſchmack, verliert an der Luft mit der Zeit etwas von ſeinem Kryſtalliſationswaſſer und wird an der Oberfläche mehlig, bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 12, in der Siedhitze 2 Theile Waſſer zu ſeiner Auflöſung und iſt in Alkohol ganz unauflöslich. Seine Auflöſung färbt den Veilchenſaft grün und reagirt auch übrigens ſchwach alkaliſch. Er leuchtet im Dunkeln, wenn ganze Stücke an einander gerieben werden. Wird der Borax in einem geräumigen Tiegel der Einwirkung eines gelinden Feuers ausgeſetzt, ſo fängt er an, bald in Fluß zu kommen, aufzuſchwellen, und ſo wie ſein Kryſtalliſationswaſſer nach und nach entweicht, ſich allmählig in eine weiße leichte, lockere, undurchſichtige Maſſe, gebrannten oder kalcinirten Borax (Borax usta, calcinata) zu verwandeln. Wird der gebrannte Borax einem bis zum Glühen verſtärkten Feuer ausgeſetzt, ſo ſchmilzt er zu einer ſpröden, durchſcheinenden, glasartigen Maſſe (Boraxglas). Letztere verliert, an der Luft liegend und aus ſolcher Feuchtigkeit anziehend, nach und nach ihre Durchſichtigkeit, indem ſie ſich mit einem mehlartigen Staube bedeckt. Sowohl der gebrannte Borax, als das zerriebene Boraxglas löſen ſich in Waſſer wieder vollkommen auf, und nach dem Verdunſten kryſtalliſirt unveränderter Borax. Die Auflöſung des Borax wird durch ſtärkere Säuren zerſetzt und die Boraxſäure in glänzenden Blättchen ausgeſchieden. Im Fluſſe verbindet ſich der Borax mit Kieſelerde, Alaunerde, Zirkonerde und Metalloxyden. Einige der letzteren bilden mit ihm gefärbte Gläſer; die Alaun- und Zirkonerde dagegen eine Art Email. Dem fließenden Golde benimmt der Borax einen Theil ſeiner Farbe es bläſſer machend. Er dient auch als Flußmittel beim Schmelzen ſchwerſchmelzbarer Metalle, ſo wie zum Zuſammenlöthen kleiner Stücke Gold und Silbers.

Der kryſtalliſirte Borax beſteht aus gleichen Atomen Boraxſäure, und Natrum mit 10 At. Kryſtallwaſſer verbunden. Aus einer heiß bereiteten Auflöſung von 1,26 ſp. G. kryſtalliſirt bei + 80 oktaedriſcher Borax, welcher nur 5 At. Waſſer enthält. Das Natrum iſt im Borax nicht ſo vollſtändig abgeſtumpft, als in andern Salzen, daher er auch Schwefel, Fette und ausgepreßte Öle auflöſt. Ein Gemenge aus gepulvertem Schellack und Borax iſt in kochendem Waſſer leicht auflöslich. Der Salmiak wird auf naſſem Wege von dem Borax zerſetzt; auch ſcheidet er aus der Queckſilberſublimatauflöſung einen gelbrothen Präcipitat aus. Auf die vegetabiliſchen Schleime hat der Borax eine eigenthümliche Wirkung; namentlich verdickt er die Schleime von arabiſchen Gummi, isländiſchem Moos und des Saleps ſo beträchtlich, daß er damit eine elaſtiſche, leicht und ohne Faden zu ziehen, trennbare Maſſe bildet, welche beim Reiben nicht an die Finger klebt, noch dieſelben befeuchtet.

Zucker und Honig hebt die Verdickung wieder auf. Der Borax kann ſich noch mit einem Verhältniß Boraxſäure verbinden. Der Borax iſt aber nicht ferner als eine neutrale Verbindung der Boraxſäure mit Natrum anzuſehen, denn wird, wie Berzelius (Jahresbericht 14. B. 144) gezeigt hat, eine Löſung von Borax mit kohlenſaurem Natrum vermiſcht und gekocht, ſo wird während des Kochens beſtändig Kohlenſäure entbunden. Beim Erhitzen gleicher Atomgewichte von Borax und kohlenſaurem Natrum erhält man eine aufgeblähte Maſſe, die ſelbſt bei Weißglühhitze nicht ſchmilzt, und welche alles Waſſer des Boraxes und alle Kohlenſäure des Natrums verloren hat. Sie löſt ſich leicht in Waſſer und kann aus einer concentrirten Auflöſung in großen regelmäßigen Kryſtallen angeſchoſſen erhalten werden, die 8 At. Waſſer enthalten. Dieſes Salz ſchmeckt kauſtiſch alkaliſch und zieht aus der Luft Kohlenſäure an.

Der Borax muß eine weiße Farbe beſitzen, darf, auf Kohlen geworfen, nicht kniſtern und ſeine wäſſerige Auflöſung auf zugegoſſene kohlenſaure Kalilöſung keinen Niederſchlag geben. Verfälſchung deſſelben mit Alaun und Steinſalz läßt ſich ſchon durchs äußere Anſehen und den Geſchmack der verdächtigen Stücke erkennen; auch röthet der Alaun Lakmus, und es fällt aus einer Auflöſung eines dergleichen alaunhaltigen Boraxes auf Zuſatz des kohlenſ. Kalis Alaunerdehydrat nieder. Bei Anweſenheit des Steinſalzes wird daraus durch Schwefelſäure ſchwefelſaures Gas entwickelt.

Acidum borussicum s. hydrocyanicum. Blauſäure. Cyanwaſſerſtoffſäure.

Dieſe äußerſt merkwürdige Säure wird aus ihren Elementen (Kohlen-, Stick- und Waſſerſtoff) unter verſchiedenen Umſtänden erzeugt, z. B. wenn ſtickſtoffhaltige organiſche Körper einer hohen Temperatur ausgeſetzt werden, oder beim Durchleiten des Ammoniakgaſes über ſtark glühende Kohlen in einer Porcellanröhre, oder bei der Behandlung vieler organiſchen Stoffe mit Salpeterſäure, ſo wie bei Einwirkung der waſſerhaltigen Sauerſtoffſäuren und der Waſſerſtoffſäuren auf Cyanmetalle. In den bittern Mandeln, Kirſchlorbeerblättern, der Rinde der Traubenkirſche, ſo wie überhaupt in den Samen der Drupaceen iſt weder Blauſäure noch eine andere Cyanverbindung ſchon gebildet enthalten, ſondern erſt bei Einwirkung des Waſſers auf dieſe Subſtanzen erzeugt ſich ein blauſäure- oder cyanhaltiges ätheriſches Öl, das bei der Deſtillation mit dem Waſſer übergeht und zum Theil von demſelben aufgelöſt wird. Die Blauſäure iſt eine Waſſerſtoffſäure, deren Radikal ein aus Kohlenſtoff und Stickſtoff zuſammengeſetzter Körper iſt, welcher den Namen Cyan (Blauſtoff) erhalten hat. Das Cyan, obwohl aus 2 Elementen beſtehend, verhält ſich jedoch in allen Fällen, wo ſeine elementare Beſchaffenheit unverändert bleibt, wie ein einfacher Körper, ähnlich dem Chlor, Jod, Brom. Es bildet ſich, wenn Stickſtoffkohle mit firen Alkalien oder Erden geglüht wird. Man kann hierzu 3 Theile bis zur Trockne verdunſtetes Blut, oder eine andere thieriſche Subſtanz, als Horn, Fleiſch ꝛc., oder auch aus den genannten Sub-

ſtanzen ſchon bereitete Kohle mit 1—2 Theilen kohlenſaurem Kali vermengen und die Miſchung in einem bedeckten Schmelztigel ſo lange erhitzen, bis alle flüchtigen Theile verjagt ſind, und keine blaue Flamme an der Mündung des Tiegels mehr erſcheint. Das Kali wird mit ſtickſtoffhaltiger Kohle geglüht durch den Kohlenſtoff zu Kalium (wenigſtens dem größten Theil nach) reduzirt, während zugleich gleiche Atome Kohlen- und Stickſtoff zu Cyan zuſammentreten, das als acider Körper ſich im Augenblick ſeines Entſtehens mit dem Kalium zu einer ſalzartigen Verbindung, dem Cyankalium, vereinigt. Da die thieriſche Kohle, vorzüglich die Blutkohle, auch Eiſen enthält, ſo geht ein Theil Cyan an ſolches über, Eiſencyanür bildend, das von dem Cyankalium aufgenommen mit dieſem eine Doppelverbindung (Kaliumeiſencyanür) eingeht. Wird die geglühte dann wieder erkaltete Maſſe mit dem 12fachen Gewichte Waſſer übergoſſen und einige Zeit damit in Berührung gelaſſen, ſo ſcheidet ſich aus der Flüſſigkeit nach vorherigem Verdunſten und Filtriren das **Kaliumeiſencyanür** (Blutlaugenſalz) in gelben Kryſtallen aus. Das Cyan, welches in dieſem Salz an das Kalium gebunden iſt, läßt ſich daraus auf andere Metalle übertragen, wenn man die Auflöſung des Blutlaugenſalzes in eine Metallauflöſung gießt, wo das neuentſtandene Cyanmetall mit dem Eiſencyanür des Blutlaugenſalzes (welches an daſſelbe mit übergeht) verbunden zu Boden fällt. Geſchieht die Übertragung auf Eiſen, ſo entſteht Berlinerblau. Um das Cyan iſolirt zu erhalten, erhitzt man vollkommen trockenes Cyanſilber oder Cyanqueckſilber (deren Bereitung ſpäter angegeben werden ſoll) in einem kleinen Retörtchen über einer Spirituslampe, und fängt das ſich entwickelnde Gas über Queckſilber auf. Das Cyanſilber oder Cyanqueckſilber zerfällt nemlich beim Erhitzen in metalliſches Silber oder Queckſilber und in Cyangas, welches letztere gasförmig entweicht; das Queckſilber oder Silber bleibt dagegen im metalliſchen Zuſtande zurück.

Das Cyan iſt ein farbloſes Gas, von einem eigenthümlichen, höchſt durchdringenden, der Blauſäure ähnlichen Geruch, reizt Augen und Naſe, und hat ein ſp. G. = 1,818; es iſt brennbar, mit einer blaurothen Flamme verbrennend, und wird durch Druck und Kälte zu einem farbloſen Liquidum, welches noch bei — 14 R.° flüſſig bleibt. Das Waſſer löſt ſein 4—5faches Volumen Cyangas auf, ſeinen Geruch und ſcharfen Geſchmack annehmend; das Cyan zerſetzt ſich aber in dieſer Verbindung in Kohlenſäure, Blauſäure, Cyanſäure und Ammoniak. Alkohol nimmt 23 Volum von dem Gaſe in ſich auf. Über weiß glühendes Eiſen geleitet, wird es zerſetzt in Stickgas und in ſich abſetzende Kohle; letztere verbindet ſich zum Theil mit dem Eiſen zu Kohlenſtoffeiſen. Über glühendes Kupferoxyd geleitet, wird es ebenfalls zerſetzt, wobei ſich unter Reduktion des Kupfers ein Gasgemenge erzeugt, welches aus 2 Volumen Kohlenſäuregas und 1 Vol. Stickgas beſteht. Da das kohlenſaure Gas die Hälfte ſeines Volums Kohlenſtoff enthält, ſo beſteht das Cyangas aus 1 Vol. Kohlenſtoffdampf und 1 Vol. Stickgas, beide zu 1 Vol. verdichtet. Dem Gewichte nach beſteht das Cyan in 100 Th. aus 46,34 Kohlenſtoff und 53,66 Stickſtoff.

Das Cyan verbindet ſich mit dem Sauerſtoff zu 2 Säuren: der Cyanſäure und der Knallſäure, die beide von gleicher Zuſammenſetzung ſind, aber nicht unmittelbar aus ihren Beſtandtheilen zuſammengeſetzt werden können. Mit dem Waſſerſtoff bildet das Cyan die Cyanwaſſerſtoffſäure (Blauſäure), die aus den Cyanmetallen, wie ſchon oben erwähnt wurde, durch wäſſerige Säure dargeſtellt wird. Mit dem Schwefel verbindet es ſich zu Schwefelcyan, welches in Vereinigung mit Waſſerſtoff die Schwefelblauſäure darſtellt. Mit den Metallen vereinigt ſich das Cyan zwar nicht unmittelbar; aber einmal mit ihnen vereinigt, reiht ſich die Verbindung den Salzen an. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, ſo erfolgt eine Verbrennung und das Produkt iſt Cyankalium. Die Cyanmetalle verbinden ſich meiſt mit einander zu Doppelcyanverbindungen, und vorzüglich hat das Eiſencyanür die Eigenſchaft, mit den meiſten Cyanmetallen ſich zu vereinigen. Verbindet ſich das Eiſencyanür mit den Cyanmetallen der Alkalien und alkaliſchen Erden, ſo entſtehen vollkommene Neutralſalze, ſo daß ſich demnach das Eiſencyanür gegen jene wie eine Säure verhält. Auſſerdem geht das Cyan noch mit mehreren einfachen nicht metalliſchen Stoffen, z. B. Chlor, Jod, Brom, eine Verbindung ein. Mit dem Benzoyl, einem von Liebig und Wöhler entdeckten, hinſichtlich ſeines Verhaltens zu den chemiſch-einfachen Stoffen mit dem Cyan übereinſtimmenden, aber noch zuſammengeſetztern Stoff (S. Acid. benzoic.) verbindet ſich das Cyan chemiſch zu Cyanbenzoyl, welche Verbindung ſich auch, wie Winkler entdeckte, im Bittermandelwaſſer (S. dieſen Artikel) aufgelöſt befindet und daraus von ihm dargeſtellt wurde. Dieſe Verbindung wird künſtlich erhalten, wenn man Cyanqueckſilber mit Chlorbenzoyl deſtillirt, wo Queckſilberchlorür entſteht und Cyanbenzoyl in Geſtalt eines gelben Öls übergeht; dieſes beſitzt einen dem Zimmtöl entfernt ähnlichen Geruch und einen beißenden, ſüßlichen, zuletzt blauſäureartigen Geſchmack. Dieſe Verbindung zerſetzt ſich bald in Berührung mit Waſſer in Blauſäure und Benzoeſäure.

Darſtellung der concentrirten Blauſäure.

1.) Nach Gay Lussac erhält man die Blauſäure im waſſerfreien Zuſtande, wenn man feinzerriebenes Queckſilber in einer Tubulatretorte mit ſo viel concentrirter Salzſäure, daß noch ein Überſchuß von Cyanſilber bleibt, übergießt und die Miſchung mäßig erwärmt; an die Retorte kittet man vorher eine Glasröhre luftdicht an, welche am andern Ende mit einer Vorlage ebenfalls luftdicht verbunden wird. Die Röhre iſt zu $\frac{1}{3}$ ihrer Länge mit grobzerſtoßenem Marmor und zu $\frac{2}{3}$ mit Chlorcalcium gefüllt. Die bald unter ſchwachem Aufbrauſen ſich entbindende Blauſäure ſetzt die etwa mit übergehende Salzſäure an den Marmor, das Waſſer aber an das Chlorcalcium ab, ſo daß nur die reine waſſerfreie Blauſ. ſich in der Vorlage verdichtet; letztere muß daher mit Eis oder Schnee umgeben werden. Um der atmoſph. Luft und der aus dem Marmor ſich entbindenden Kohlenſäure einen Ausgang zu geſtatten, iſt es zweckmäßig die Vorlage mit einer Gasleitungsröhre zu ver-

ſehen, wobei freilich auch ein kleiner Antheil Blauſäure mit entweicht. a) Man bereite aus 15 Theilen Cyaneiſenkalium, 9 Vitriolöl und 9 Waſſer durch Deſtillation aus einer tubulirten Retorte mit einer dergleichen Vorlage, die mit einer kaltmachenden Miſchung umgeben iſt, wäßrige Blauſäure, bringe zu dieſer, die in einer ſtarken Flaſche durch eine Kältemiſchung kalt erhalten wird, gepulvertes Chlorcalcium, und zwar nach und nach, damit keine zu ſtarke Erhitzung eintritt, bis dieſes nicht mehr feucht davon erſcheint. Das Chlorcalcium bildet mit dem vorhandenen Waſſer eine eigene untere Schicht, auf welcher die entwäſſerte Blauſäure gleich Äther ſchwimmt. Die Säure wird behutſam abgegoſſen und bei der gelindeſten Wärme nochmals über trocknes Chlorcalcium rectifizirt. (Trautwein B. Repert. II. B. S. 13). b.) Man leite langſam ſich entwickelndes Schwefelwaſſerſtoffgas durch eine mit fein zerriebenem Cyanqueckſilber gefüllte Röhre, die mit einer ſtark erkälteten Vorlage verbunden iſt, welche letztere die gebildete Blauſäure aufnimmt. Unterbricht man die Operation, ehe das Cyanqueckſilber an dem mit der Vorlage verbundenen Ende anfängt zerſetzt zu werden, ſo enthält die Blauſäure keinen Schwefelwaſſerſtoff.

2) Darſtellung der mit Waſſer oder Alkohol verdünnten Blauſäure zum medizíniſchen Gebrauche. a.) Nach der Preuß. Pharmac. Man nehme 1 Unze zerriebenes Cyaneiſenkalium (Kaliumeiſencyanür), ſchütte es in einen etwas hohen Kolben und ſetze 2 Unzen reine Phosphorſäure hinzu, die mit 3 Unzen Alkohol vermiſcht worden. Nachdem die Mündung des Kolbens zur Verhütung des Überſpritzens der Maſſe mit Mouſſelin bedeckt worden, füge man einen Helm nebſt Vorlage an, in welcher letzterer 1 Unze Alkohol befindlich iſt. Nach feſter Lutirung der Fugen und nach Einſenkung der Vorlage in ſehr kaltes Waſſer geſchehe die Deſtillation bei gelinder Wärme, ſo lange noch etwas Flüſſigkeit übergeht, ſo daß ein etwas feuchter, nicht trockner, Rückſtand in der Retorte bleibt. Nach Beendigung der Deſtillation und nachdem die Gefäße erkaltet ſind, ſetze man der erhaltenen Flüſſigkeit ſo viel Alkohol hinzu, daß das Gemiſch der ganzen Flüſſigkeit 6 Unzen betrage. b.) Nach der Baier. Pharmacop. 4 Theile Kaliumeiſencyanür (blauſaures Eiſenkali) werden in einem gläſernen Gefäße in 16 Waſſer aufgelöſt und 3 conc. Schwefelſ., die vorher mit 12 Alkohol von 0,840 ſp. G. verdünnt worden ſind, nachdem die Miſchung gehörig abgekühlt iſt, hinzugefügt. Dieſes Gemiſch wird unter öfterem Umſchütteln bei einer Temperatur, die nicht über + 14 ſteigen darf, digerirt, die Flüſſigkeit von dem abgeſetzten ſchwefelſ. Kali und Berlinerblau abgegoſſen und aus einer Retorte bei + 70—75 C. bei aufs beſte verſchloſſenen Fugen vorſichtig überdeſtillirt, bis das Deſtillat das 20fache Volumen von 1 Theil des angewandten Waſſers beträgt, d. h. bis das Deſtillat, wenn die Theile des Waſſers Unzen bedeuten, dem Raume nach gleich iſt dem Raume von 20 Unzen Waſſers. Die Vorlage muß während der Deſtillation ſorgfältig abgekühlt werden. c.) Nach Duflos. — In einer kleinen tubulirten Retorte, in deren Hals eine auf ſchickliche Weiſe gekrümmte Röhre eingekittet worden iſt, werden durch

den Tubulus 4 Unzen fein zerriebenen kryſtalliſirten Kalliumeiſencyanürs (blauſ. Eiſenkali) gebracht, darauf eine Miſchung von 2 Unzen Schwefelſäure und 4 Unzen Waſſer gegoſſen und das Gemenge bis zur innigen Miſchung wohl umgeſchüttelt. Nachdem der Tubulus mit einem Korbe und einer naſſen Blaſe ſorgfältig verſchloſſen worden iſt, wird die Retorte in ein ſchickliches Gefäß, welches ſo viel Waſſer enthält, daß es über den Inhalt der Retorte hervorragt, geſetzt, das gekrümmte Ende der Röhre wird in ein Glas, worin 6 Unzen Alkohol von 80 pC. enthalten ſind, eingetaucht und ſo befeſtiget, daß es ſich leicht aus der Flüſſigkeit herausziehen läßt, ohne jedoch zu viel Spielraum zu haben, damit während der Operation ſich keine Säure verflüchtige. Zum Überfluß kann man noch dieſen Recipienten (die den Alkohol enthaltende Vorlage) in ein Gefäß mit kaltem W. ſetzen. Nachdem dieſes ſo vorgerichtet, wird das Waſſer, worin ſich die Retorte befindet, zum Sieden gebracht und ſo lange im Sieden erhalten, bis ſich keine gasförmige Säure mehr entwickelt, welches man daran erkennt, daß der Alkohol in dem vorgeſchlagenen Gefäße in der Röhre nicht mehr niedergedrückt wird, ſondern in derſelben aufzuſteigen anfängt. Iſt dieſer Zeitpunct eingetreten, ſo zieht man ſogleich die Röhre aus der Flüſſigkeit und verſchließt das Glas genau. Während der Deſtillation, die überhaupt in Zeit einer Stunde vollendet iſt, hat man vorzüglich zu beachten, das verdampfte Waſſer durch öfteres Hinzugießen von heißem W. zu erſetzen und immer im Kochen zu erhalten; auch iſt es nöthig, die Retorte ſo zu ſtellen, daß der Hals etwas aufſteigend zu liegen kommt, damit das verdampfte W., welches ſich in der kälteren Röhre verdichtet hat, zurücklaufen kann. Damit alle Blauſäure durch die Wärme des Waſſerbades um ſo ſicherer übergeführt werde, kann man, um die Temperatur deſſelben zu erhöhen, vor dem Sieden mehr oder weniger Chlorcalcium zuſetzen, wodurch bewirkt wird, daß das Waſſer erſt bei einer um mehrere Grade höheren Temperatur ſiedet, als ohne dieſen Zuſatz. Die erhaltene Säure beträgt 7 Unzen, beſitzt ein ſp. G. von 0,832—0,835, liefert gegen 34,47 pC. Berlinerblau und enthält alſo nahe 17,2 pC. Blauſäure. d.) Nach Laming. — In einer Phiole, welche 11—12 Drachmen Waſſer zu faſſen vermag, löſt man 50 Grain kryſtalliſirte Weinſteinſäure in 6 Drachm. deſt. W., das zuvor mit 3 Drachmen Alkohol vermiſcht iſt, fügt dann 22 Grain Cyankalium hinzu und verſchließt ſofort die Phiole mit einem Korb. Nach öfterm Schütteln ſetzt man die Phiole bei Seite, damit ſich der gebildete Weinſtein niederſchlägt, und decantirt dann die Löſung. Dieſelbe enthält 9 Grains reine Blauſäure.

Die Blauſäure hebe man in kleinen, eine halbe Unze faſſenden, Fläſchchen, welche gut verſchloſſen ſind, an einem dunkeln Orte mit der größten Vorſicht auf.

Bei der Darſtellung der Blauſäure aus Cyanqueckſilber mittelſt Salzſäure oder Schwefelwaſſerſtoffſ., tauſchen beide in Wechſelwirkung tretende Stoffe ihre Beſtandtheile gegenſeitig aus, ſo daß der Waſſerſtoff der Säuren ſich mit dem Cyan zur Blauſ., das Queckſilber dagegen mit dem Chlor

oder Schwefel zu Chlor= oder Schwefelquecksilber ſich verbindet. Wirkt eine gewäſſerte Sauerſtoffſäure auf Kaliumeiſencyanür, welches aus Cyankalium und Eiſencyanür beſteht, ein, ſo hat die Säure ein großes Beſtreben, mit dem Kali eine Verbindung einzugehen; damit nun das Kalium oxydirt werden kann, wird Waſſer zerſetzt, deſſen Waſſerſtoff mit dem Cyan die Blauſäure bildet, die aber nicht ſofort im freien Zuſtande auftritt, ſondern ſich ſogleich im Entſtehungsmomente mit dem ausgeſchiedenen Eiſencyanür zu einer eigenen Säure, der ſogenannten Eiſenblauſäure verbindet, die in dem vorhandenen Waſſer oder Alkohol aufgelöſt bleibt. Beim Erwärmen zerfällt dann dieſe Verbindung in reine Blauſäure, die gas= oder dampfförmig übergeht und von der vorgeſchlagenen Flüſſigkeit aufgelöſt wird, und in Eiſencyanür, welches mit dem neugebildeten Kaliſalz im Rückſtande bleibt.

Die reine waſſerleere Blauſäure erſcheint bei gewöhnlicher Temperatur als eine waſſerhelle tropfbare Flüſſigkeit von ſehr ſtarkem, dem der bittern Mandeln ähnlichem, ſtark zum Huſten reizendem Geruch und anfangs kühlendem, dann brennend ſcharfem bitterlichem, im Schlunde ein unangenehmes Gefühl erregendem Geſchmack. Sie iſt das heftigſte narkotiſche Gift; ſie tödet ſowohl in tropfbarer Form in den Magen gebracht, als auch in Dampfgeſtalt augenblicklich. Eben ſo ſchnell erfolgt der Tod, wenn ſie unmittelbar ins Blut kommt, indem ſchon eine ſchwache Verwundung mit einem Glasſplitter, woran Blauſäure befindlich war, dieſen veranlaßt. Es iſt daher die größte Vorſicht bei ihrer Darſtellung und Handhabung zu beobachten. Ihr Dampf lähmt alle Theile des Körpers, die er berührt, ſo, daß ſie mehrere Stunden lang kein Gefühl zu haben ſcheinen. Das wirkſamſte Gegenmittel bei Vergiftungen mit Blauſäure iſt das Ammoniak, welches faſt augenblicklich die tödtende und lähmende Wirkung der Blauſäure aufhebt; doch muß dieſes ſogleich, faſt in demſelben Momente, angewendet werden. Ihr ſp. Gew. beträgt 0,703. Bei — 12 R. erſtarrt ſie zu einer kryſtalliniſchen faſerigen dem ſalpeterſauren Ammoniak ähnlichen Maſſe. Sie ſiedet bei + 21 R., gehört daher zu den flüchtigſten Flüſſigkeiten, verdampft auch an der Luft ſo überaus ſchnell, daß die Kälte, welche ſie hierbei hervorbringt, hinreichend iſt, ihr eignes Geſtehen zu bewirken. Sie röthet das Lakmus ſchwach; die Röthung verſchwindet aber, ſo wie die Säure entweicht. Der Blauſäuredampf zerſetzt ſich, durch eine glühende Röhre geleitet, in Waſſerſtoffgas, Cyangas und ein wenig Stickgas. Enthält die Röhre feinen Eiſendraht, ſo entwickelt ſich Stickgas und Waſſerſtoffgas von gleichem Umfange, das Eiſen iſt aber mit Kohle theils vereiniget, theils überzogen und ganz ſpröde geworden. Der Blauſäuredampf entzündet ſich durch flammende Körper in Berührung mit Luft oder Sauerſtoffgas und verbrennt mit bläulichrother und gelber Flamme. Bei dieſem Verbrennen abſorbirt er das 1¼fache ſeines Volumens Sauerſtoffgas, wobei 1 At. Kohlenſäure und 1 At. Waſſer gebildet und 1 At. Stickſtoff frei wird. Die Blauſäure beſteht hiernach aus gleichen Atomen Cyan und Waſſerſtoff oder, was daſſelbe iſt, aus gleichen Atomen Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff.

Die Blauſäure zerſetzt ſich, ſelbſt in vollkommen verſchloſſenen Gefäßen, auch bei abgehaltenem Lichte, oft ſchon binnen einer Stunde, zuweilen erſt nach 14 Tagen, indem ſie dick wird und eine dunkelbraune Farbe annimmt. Sie zerfällt zuletzt in Cyanammonium und Stickſtoffkohle. Die nach Trautwein's Methode bereitete Blauſäure zeigt dieſe Zerſetzung weit ſpäter. Man kennt die Urſache dieſes verſchiedenen Verhaltens nicht; Robiquet vermuthet, daß es wohl mehrere Blauſäuren geben möchte, da nach dem nemlichen Verfahren bereitete Blauſäure ſich ſo ausnehmend verſchieden zeigt hinſichtlich ihrer Haltbarkeit. Die Blauſäure iſt in allen Verhältniſſen mit Waſſer miſchbar; auf geſättigten Salzauflöſungen ſchwimmt ſie gleich einer ätheriſchen Flüſſigkeit. Die wäſſerige Blauſ. iſt minder leicht zerſetzbar und ſoll durch einen geringen Zuſatz von Salzſäure (auf 2 Unzen 5 Tropfen) noch mehr gegen Zerſetzung geſchützt werden. (Everill Ph. Centr. B. 1835. S. 504.) Auch mit Alkohol und Äther iſt ſie in allen Verhältniſſen miſchbar. Alkohol, mit $\frac{1}{24}$ Blauſ. verbunden, riecht und ſchmeckt äußerſt ſtark nach Blauſäure, erleidet aber ſelbſt nach langer Zeit nicht die freiwillige Zerſetzung, wie die reine und die wäßrige Blauſäure. Mit den ätheriſchen Ölen verbindet ſie ſich ſehr gerne. Das aus den bittern Mandeln, Kirſchlorbeerbl. ꝛc. deſtillirte Öl iſt eine natürliche Auflöſung der Blauſäure (oder des Cyans) im Öl.

Mit den meiſten Metalloxyden zerſetzt ſich die Blauſäure, indem Cyanmetalle und Waſſer gebildet werden; die dabei ſtatt findenden Erſcheinungen ſind ganz denen ähnlich, welche die Schwefelwaſſerſtoffſäure hervorbringt. Wenn nemlich Blauſäure mit einem Alkali geſättigt wird, ſo verbindet ſich der Waſſerſtoff der Säure mit dem Sauerſtoff des Alkali zu Waſſer, und das reduzirte Alkalimetall geht mit der Grundlage der Blauſäure, dem Cyan, eine Vereinigung ein, und bildet ein Cyanalkalimetall. Da aber die Verwandtſchaft des Cyans gegen die Alkalimetalle nur ſehr ſchwach iſt, ſo erhält leicht die Verwandtſchaft derſelben zum Sauerſtoff wieder die Vorhand, ſo daß durch irgend eine entgegengeſetzte Verwandtſchaft, z. B. durch die einer ſchwachen Säure, wie Kohlenſäure, die Cyanverbindungen zerlegt werden. Die Cyanalkalimetalle reagiren und ſchmecken alkaliſch und auch nach Blauſäure, indem ſowohl das Pigment des Papiers, als die Flüſſigkeit der Zunge die Verbindung zerſetzt. Iſt dagegen die Verwandtſchaft des Cyans zum Metall viel größer, als die des Sauerſtoffs zum Metall und zum Waſſerſtoff, wie dieſes bei Eiſen, Blei, Queckſilber, Kupfer ꝛc. der Fall iſt, ſo entſtehen Cyanverbindungen, welche ſelbſt durch ſtarke Säuren nicht zerlegt werden.

Die zum mediziniſchen Gebrauch beſtimmte Blauſäure wird jedesmal entweder mit Waſſer oder Alkohol verdünnt dargeſtellt. Alkohol eignet ſich zur Auflöſung der Blauſäure beſſer, als Waſſer, weil er dieſelbe ſehr lange vor chemiſcher Veränderung ſchützt. Die Eigenſchaften der verdünnten Blauſäure ſtimmen mit denen der waſſerleeren überein, nur daß ſie minder ſtark riecht und ſchmeckt, auch nicht mehr ſo ganz giftig wirkt; ſie bleibt aber immer noch ein ſehr heftiges narkotiſches Gift, welches ſchon zu ℈j bis ʒß durch plötzliche Lähmung des Nervenſyſtems faſt augenblicklich tödtet. Sie iſt auch

minder leicht zerſetzbar, und röthet Lakmus nicht mehr. Der Hauptcharakter der Blauſäure beſteht darin, daß ſie 1.) für ſich aus der Auflöſung des Silberſalpeters Cyanſilber als ein weißes Pulver niederſchlägt, welches ſich in einer Auflöſung von Cyanammonium oder Cyankalium vollſtändig zu einer von keinem Chlormetall gefällt werdenden, farbloſen Flüſſigkeit auflöſt, und 2.) mit Ammoniak oder Kali geſättigt (als Cyanmetall) die Auflöſung des Eiſenvitriols präcipitirt, damit einen Niederſchlag bildend, welcher auf Zuſatz von Salzſäure, die das gleichzeitig durch den Überſchuß des Alkali mit gefällte Eiſenoxyd auflöſt, indigblau (zu Berlinerblau) wird. Eine gute mediziniſche Blauſäure muß waſſerhell ſeyn, die blauen Pflanzenfarben nicht verändern, den ſtarken eigenthümlichen Bittermandelgeruch beſitzen, ſich beim Erhitzen in einem Uhrglaſe, leicht und vollſtändig verflüchtigen und durch zugetröpfelte Chlorbaryumlöſung keinen weißen in Säuren unauflöslichen Niederſchlag geben (ſonſt enthält ſie Schwefelſäure). Hat ſie ſchon eine anfangende Zerſetzung erlitten, wo ſich dann in ihrer Auflöſung Cyanammonium gebildet hat, ſo bringt ſie in einer Eiſenauflöſung einen blaugrünen Niederſchlag hervor. Hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas darf ſie nicht trüben oder ſchwarzbraun färben, ſonſt iſt ſie im erſten Fall mit ſchwefeliger Säure, im letzteren mit metalliſchen Beimiſchungen, z. B. Queckſilber, verunreinigt, und eben ſo wenig darf ſie durch eine Bleiſalzlöſung ſchwarzbraun getrübt oder gefällt werden, was auf einen Gehalt an Schwefelwaſſerſtoffgas deuten würde. Bringen Eiſenoxydulorydſalze darin eine braune Färbung hervor, ſo enthält ſie Schwefelblauſäure. Den Blauſäuregehalt der verdünnten Säure beſtimmt man am zuverläßigſten durch Silberſalpeterlöſung. Man ſetzt nemlich zu einer gewogenen Menge Blauſäure eine ſehr verdünnte Silberauflöſung hinzu, ſo lange als ſich ein weißer Niederſchlag von Cyanſilber abſcheidet, wobei der Geruch der Blauſäure ganz verſchwindet. Der Niederſchlag iſt in verdünnter Salpeterſäure unlöslich, wird jedoch durch freies Ammoniak aufgelöſt. Er wird auf einem Filter geſammelt, mit Waſſer ausgeſüßt, getrocknet und gewogen. Fünf Gran trocknes Cyanſilber zeigen 1 Gran abſolute Blauſäure an. Nach der pr. Phar. ſoll der Gehalt an abſoluter Blauſäure in einer Flüſſigkeit durch die auf Zuſatz einer Eiſenſalzlöſung und Ätzlauge entſtehende Berlinerblaumenge, wovon 100 Gran nach jener Pharm. bereiteter Blauſäure 4 Gran liefern müſſen, beſtimmt werden; allein ſo ſicher dieſe Verfahrungsart auch iſt, die Gegenwart der Blauſäure in irgend einer Flüſſigkeit darzuthun, ſo wenig eignet ſie ſich zur quantitativen Beſtimmung des Blauſäuregehalts.

Cyanſäure (Acidum cyanicum) kann nur unter Mitwirkung von Baſen ſich bilden, wenn z. B. Cyangas in Auflöſungen der Alkalien geleitet wird. Es entſteht dadurch cyanſaures Alkali oder Cyanalkalimetall, indem ein Theil Alkali ſeinen Sauerſtoff an einen Antheil Cyan überlaſſend zu Metall reduzirt wird, das ſich mit Cyan verbindet, während die gebildete Cyanſäure mit dem unzerſetzten Alkali ein cyanſaures Salz erzeugt. Um cyanſau-

res Kali darzuſtellen, verpuffe man ein Gemenge aus gleichen Theilen Blutlaugenſalz und Salpeter, behandle den Rückſtand mit kochendem Alkohol, wo ſich beim Erkalten deſſelben das Salz in kryſtalliniſchen Schuppen ausſcheidet. Die Cyanſäure kann aus ihren Salzen durch keine ſtärkere Säure dargeſtellt werden, da ſie in Berührung mit Waſſer in Kohlenſäure und Ammoniak zerfällt. Aus dem cyanſauren Silberoxyd läßt ſie ſich durch gelindes Erhitzen gasförmig austreiben und über Queckſilber aufſammeln; das Gas beſitzt einen der Eſſigſäure ähnlichen Geruch. Durch Einwirkung des Ammoniaks geht die Cyanſäure in Harnſtoff über; ſie beſteht aus gleichen Atomen Sauerſtoff und Cyan.

Die Knallſäure iſt mit der Cyanſäure von gleicher Zuſammenſetzung; ſie entſteht, wenn ſalpetrige Säure auf eine mit Alkohol verſetzte Auflöſung des Silberſalpeters oder des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds einwirkt. Setzt man zu einer Auflöſung dieſer Salze in Salpeterſäure zuerſt Alkohol und nachher rauchende gefärbte Salpeterſäure und erwärmt das Gemiſch bis zum Aufwallen, ſo entwickelt ſich unter ſtarkem Aufbrauſen Salpeternaphta, die Flüſſigkeit wird trübe und endlich fällt ein weißes Pulver (Knallſilber oder Knallqueckſilber) zu Boden. Ohne ſalpetrige Säure entſteht beim Kochen des Silberſalpeters mit Alkohol kein Knallſilber, dagegen die Erzeugung der Knallſäure jedesmal erfolgt, wenn durch Einwirkung der Salpeterſäure auf den Alkohol zugleich ſalpetrige Säure gebildet wird. Die Darſtellung der knallſauren Salze iſt mit großer Gefahr verknüpft, daher es der Vorſicht angemeſſen iſt nur kleine Mengen zu bereiten. Durch eine nur etwas erhöhete Temperatur, durch Druck, durch gelindes Reiben, ſo wie durch die unbedeutendſten Umſtände, detoniren die knallſauren Salze ſehr heftig und ſich zerſetzend entwickeln ſie in einem Augenblick Stickgas und Kohlenoxydgas. Die Knallſäure läßt ſich auf andere Oxyde übertragen, wenn man knallſaures Silberoxyd mit Waſſer anrührt und ein Metall, deſſen Verwandtſchaft zum Sauerſtoff größer iſt, als die des Silbers, hineinſtellt, z. B. Eiſen, Zink, Kupfer 2c. Wird knallſaures Silber mit einer Auflöſung von fixen Alkalien oder alkaliſchen Erden übergoſſen, ſo ſcheidet ſich die Hälfte des Silberoxyds aus, und die überſtehende Flüſſigkeit enthält ein leicht auflösliches Doppelſalz, aus welchen Säuren ſaures knallſaures Silberoxyd ausfällen, das gleich dem neutralen Salz heftig detonirt. Erſt Ed. Davy (Berz. Jahresbericht 12. Jahrg. S. 95) iſt es gelungen, die Knallſäure iſolirt darzuſtellen; derſelbe erhielt ſie in verdünnter Löſung auf die Weiſe, daß er Knallqueckſilber unter Waſſer mit fein zertheiltem Zink zerſetzte und aus der queckſilberfreien Löſung, das Zinkoxyd durch Barythydrat, und den Baryt nachher durch Schwefelſäure niederſchlug. Die Flüſſigkeit hatte einen ſtarken Geruch, der an Blauſäure erinnerte, und einen anfangs ſüßen, dann ſtechenden und zuſammenziehenden Geſchmack; bei Sättigung mit Baſen gab ſie knallſaure Salze. An der Luft verflüchtigte ſie ſich ſchnell aus ihrer wäſſerigen Auflöſung, in einem verſchloſſenen Gefäße wurde ſie aber zerſetzt, ſie nahm eine gelbe Farbe an und

ſetzte ein eben ſo gefärbtes Pulver ab. Davy verwirft die Anſicht, daß die Knallſäure eine Verbindung von Cyan und Sauerſtoff ſei, und fand ſie aus 1 ½ At. Stickſtoff, 2 At. Kohlenſtoff, 1 At. Waſſerſtoff und 1 At. Sauerſtoff zuſammengeſetzt.

Mit dem Schwefel vereinigt ſich das Cyan zu Schwefelcyan, welches aber nicht iſolirt dargeſtellt werden kann. Es bildet ſich und wird in Verbindung mit Kalium erhalten, wenn man gleiche Theile Schwefel und Eiſencyankalium in einem Kolben über einer Lampe bis nahe an den Kochpunkt des Schwefels erhitzt und bis eine in Waſſer gelöſte Probe mit Eiſenoxydſalzen kein Berlinerblau mehr gibt, hierauf die erkaltete Maſſe mit kochendem Waſſer übergießt, zu der erhaltenen Auflöſung ſo lange Kalilauge ſetzt, als ſich noch Eiſenoxydulhydrat ausſcheidet, die Flüſſigkeit abfiltrirt und durch Abdampfen zur Kryſtalliſation befördert oder zur Trockne verdunſtet. Beim Erhitzen des Gemenges aus Schwefel und Kaliumeiſencyanür verbindet ſich der Schwefel mit dem Cyan zu Schwefelcyan, welches ſowohl mit dem Kalium als dem Eiſen zu Schwefelcyanmetallen zuſammentritt. Beide Cyanverbindungen löſen ſich im Waſſer auf, und zugeſetztes Kali zerlegt das Schwefelcyaneiſen in Schwefelcyankalium und niederfallendes Eiſenoxydulhydrat, ſo daß jetzt die Flüſſigkeit nur Schwefelcyankalium aufgelöſt enthält. Da das Schwefelcyankalium, welches in farbloſen langen Säulen oder Nadeln kryſtalliſirt, ſehr leicht an der Luft zerfließt, ſo iſt vorzuziehen, daſſelbe in trockner Form darzuſtellen. Das Schwefelcyan ſoll auch als Schwefelcyankalium im menſchlichen Speichel und als Schwefelcyaneiſen im Blute gefunden werden; beides iſt jedoch nach Berzelius noch ſehr zweifelhaft.

Das Schwefelcyan bildet mit Waſſerſtoff verbunden die Schwefelblauſäure (Acidum sulfocyanicum). Dieſe Verbindung entſteht aber nur dann, wenn Schwefelcyan und Waſſerſtoff im Entwicklungsmomente mit einander in Berührung kommen, z. B. bei Behandlung des Schwefelqueckſilbers mit Salzſäure oder Schwefelwaſſerſtoff, oder bei Zerſetzung des Schwefelcyankaliums mit einer gewäſſerten Säure. Da die waſſerleere Schwefelblauſäure ſchnell in Schwefel- und Blauſäure zerfällt, ſo ſtellt man ſie nur entweder mit Waſſer oder Alkohol verdünnt dar. Man verfährt dabei wie bei Bereitung der mediziniſchen Blauſäure, indem man Schwefelcyankalium mit ſeinem gleichen Gewicht Schwefel- oder Phosphorſäure, die mit eben ſo viel Waſſer vorher verdünnt wurde, aus einer Retorte in eine kalt zu haltende Vorlage deſtillirt. Die auf dieſe Weiſe dargeſtellte wäſſerige Schwefelblauſäure iſt farblos und durchſichtig, riecht ſtechend ſauer, der Eſſigſäure ähnlich, ſchmeckt und reagirt ſauer und wirkt giftig. Die waſſerleere Schwefelblauſäure ſtellt eine ölige, in der Kälte zu einer ſtrahligen Maſſe gerinnende Flüſſigkeit dar. Sie beſteht aus gleichen Atomen Schwefelcyan und Waſſerſtoff. Sowohl die Schwefelblauſäure als das Schwefelcyankalium ſind ſehr empfindliche Reagentien auf Eiſenoxydſalze, welche davon blutroth gefärbt werden; ſelbſt Filtrirpapier erleidet dieſe Färbung, wenn daſſelbe nicht vorher mit ſalzſaurem Waſ-

ſer gereinigt wurde. Mit Baſen bildet ſie unter Waſſererzeugung Schwefelcyanmetalle, die meiſtens im Waſſer leichtauflöslich ſind.

Ammoniacum hydrocyanicum. Cyanuretum ammonii. Cyanammonium. Blauſaures Ammoniak.

Das Cyanammonium erzeugt ſich bei der trocknen Deſtillation ſtickſtoffhaltiger organiſcher Subſtanzen in der Periode der Ammoniakbildung, macht mithin einen Beſtandtheil des Hirſchhornſpiritus aus und kann künſtlich dargeſtellt werden, wenn man Ammoniakgas mit Blauſäure ſättigt oder 3 Th. waſſerleeres Cyaneiſenkalium und 2 Th. Salmiak in einem Deſtillirapparate erhitzt. Das Cyanammonium verdichtet ſich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer weißen Salzmaſſe. Hierbei verbindet ſich das Cyan des Cyankaliums mit dem Ammoniummetall des Salmiaks zu Cyanammonium; das Chlor des Salmiaks dagegen mit dem Kalium zu Chlorkalium, welches mit dem außer Verbindung geſetzten Eiſencyanür im Rückſtande bleibt.

Das Cyanammonium entweicht ſchon bei + 36 R. als ein Dampf, der ſich in niederer Temperatur zu einem feſten Körper verdichtet. Es zerſetzt ſich in kurzer Zeit von ſelbſt, wird ſchwarz und es ſcheidet ſich Stickſtoffkohle aus. Von Alkohol und Waſſer wird dieſes Salz leicht aufgelöſt und erlangt in dieſer Auflöſung mehr Haltbarkeit. Sein Geruch iſt durchdringend nach Ammoniak und Blauſäure zugleich, ſein Geſchmack kernhaft, bitter ammoniakaliſch. Es beſteht aus gleichen Atomen Cyan und Ammonium.

Ein Doppelſalz aus Cyanammonium und Eiſencyanür beſtehend, bildet ſich beim Digeriren des gepulverten Pariſerblau mit Ätzammoniakflüſſigkeit und freiwilliger Verdunſtung der von dem ausgeſchiedenen Eiſenoxyd abfiltrirten Flüſſigkeit. Es kryſtalliſirt in ſtrohgelben Kryſtallen, ſchmeckt in Waſſer gelöſt bitter und riecht ſtark nach Blauſäure und Ammoniak. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyanammonium und Cyaneiſen. Die Entſtehung dieſes Salzes, des Cyaneiſenammoniums (flüchtiges Blutlaugenſalz) erfolgt bei obiger Darſtellungsweiſe auf die Art, daß ſich das Eiſen des Eiſencyanids im Pariſerblau auf Koſten des Sauerſtoffs des Waſſers oxydirt, der Waſſerſtoff des zerſetzten Waſſers aber das Ammoniak in Ammonium verwandelt, welches nun mit dem freigewordenen Cyan zu Cyanammonium zuſammentritt, das Eiſencyanür des Pariſerblau auflöſt, und mit dieſem chemiſch verbunden, aus der Auflöſung herauskryſtalliſirt.

Kali hydrocyanicum. Cyanuretum Kalii. Cyankalium. Blauſaures Kali.

Die Bildung des Cyankaliums durch Glühen der Stickſtoffkohle mit Kali iſt oben bei der Blauſäure bereits erwähnt worden. Da es aber auf jene Weiſe nicht rein gewonnen werden kann, ſo bedient man ſich zur Darſtellung deſſelben des Cyaneiſenkaliums und befolgt folgende Methoden: 1.) Man er-

hitze durch Erwärmen von ſeinem Waſſer befreites Cyaneiſenkalium in einer Retorte von Stabeiſen, die mit einer pneumatiſchen Vorrichtung verſehen iſt, ſo lange bei mäßiger Rothglühhitze, als ſich noch Gas entwickelt und unterhalte dieſelbe Temperatur nachher noch eine Stunde lang, worauf Alles dem ruhigen Erkalten überlaſſen bleibt. Der Rückſtand, der mit Vorſicht herauszunehmen iſt, ſtellt eine geſchmolzene ſchwarze Maſſe dar, in welcher ſich weiße glänzende Theile finden, die leicht abzuſondern ſind und reines in Würfeln kryſtalliſirtes Cyankalium darſtellen. Die übrige fein gepulverte Maſſe wird hierauf in einem paſſenden Gefäße mit kaltem Waſſer geſchüttelt und die Flüſſigkeit beim Ausſchluß der Luft in einer Retorte verdampft. Beim ruhigen Erkalten ſcheidet ſich dann reines Cyankalium in Würfeln aus.

2.) Man ſetze ein Gemenge von nahe gleichen Atomen waſſerfreien kohlenſauren Kalis und waſſerfreien Eiſencyankaliums in einem bedeckten Porcellantiegel ohngefähr 20 Minuten lang mäßiger Rothglühhitze aus. Nach gänzlichem Erkalten des Tiegels findet ſich darin eine, etwas feſt am Boden hängende, dunkle Subſtanz, die durch Behandlung mit heißem Alkohol ſchnell eine farbloſe Auflöſung von Cyankalium liefert. Dieſes Verfahren iſt dem vorigen vorzuziehen, da nach demſelben eine größere Menge Cyankalium gewonnen wird.

Das Cyaneiſen des Cyankaliums wird in der Rothglühhitze zerſetzt, indem es in Stickgas, Eiſen und Kohle zerfällt, während das Cyankalium unverändert bleibt und aus dem Rückſtande abgeſondert werden kann. Letzteres erleidet nur erſt bei anfangender Weißglühhitze eine Zerſetzung, bei welcher Temperatur dann aufs neue Gasentwickelung erfolgt. Beim Glühen des Kaliumeiſencyanürs mit kohlenſ. Kali nimmt letzteres, welches zugleich zu Metall reduzirt wird, den größten Antheil des Cyans aus dem Eiſencyanür auf, unter Ausſcheidung von Kohlenſäure, wo dann die Ausbeute an Cyankalium größer ausfällt. Die geſchmolzene, das Cyankalium nebſt Kohle und Eiſen enthaltende Maſſe, darf nicht lange mit Waſſer in Berührung bleiben, weil ſich ſonſt wieder ein Antheil Cyankalium in Kaliumeiſencyanür umwandelt, noch weniger aber mit heißem Waſſer ausgelaugt werden, weil durch dieſes die Erzeugung des letztern Salzes noch mehr begünſtiget wird. Glasretorten taugen zu dieſer Arbeit nicht, da in ſolchen die Zerſetzung des Salzes nur langſam erfolgt und bei ſtärkerer Erhitzung das weich werdende Glas bald platzt. In flüſſiger Form läßt ſich Cyankalium durch Sättigung der Blauſäure mit Ätzlauge darſtellen; da aber der Sättigungspunkt nicht durch Pflanzenfarben beſtimmt werden kann, ſo iſt, um dieſen zu treffen, zur Prüfung eine Subſtanz zu wählen, die wie ſalzſaure Talkerde durch reines Kali, nicht aber durch Cyankalium verändert wird. Wird alſo eine Probe der Miſchung des Kali und der Blauſäure durch die Löſung der ſalzſ. Talkerde nicht mehr verändert, ſo iſt ſie als geſättigt zu betrachten. Zur leichteren Gewinnung des flüſſigen Cyankaliums kann auch die Löſung des Cyancalciums dienen, die dargeſtellt wird, wenn man zu Pulver gelöſchten Ätzkalk in wäſſerige Blauſäure einträgt, ſo lange ſie davon auflöſt, die Flüſſigkeit dann filtrirt und noch ſo viel freie Blauſäure zuſetzt, bis ſie neutral geworden, d. h. bis die ſalzſaure

Talkerde keine Trübung mehr darin hervorbringt. Zu dieſer Auflöſung des Cyancalciums ſetze man nun ſo lange flüſſiges kohlenſaures Kali, bis der letzte Tropfen keinen Niederſchlag mehr erzeugt. Es hat ſich jetzt durch doppelte Wahlverwandtſchaft Cyankalium und kohlenſaure Kalkerde erzeugt, von welcher letzteren nur die Flüſſigkeit, die das erſtere Salz aufgelöſt enthält, abgegoſſen werden darf.

Das Cyankalium kryſtalliſirt in kleinkörniger Form, beſitzt einen ſtarken alkaliſchen Geſchmack, verbunden mit ſehr ſtarkem Nachgeſchmack nach bittern Mandeln. Es reagirt auf Pflanzenfarben alkaliſch, löſt ſich im kalten W. ohne Aufbrauſen auf mit bedeutender Kälteerzeugung und iſt auch im gewöhnlichen Alkohol auflöslich. Es iſt ziemlich feuerbeſtändig, ſo daß es nur erſt in der Weißglühhitze eine Zerſetzung erfährt. Das durch unmittelbare Vereinigung des Kali mit Blauſäure dargeſtellte flüſſige Cyankalium iſt eine farbloſe, ſchwach nach Blauſ. riechende und gleich dem kryſtalliſirten Salze alkaliſch bitter ſchmeckende Flüſſigkeit, die ſchon bei gewöhnlicher Temperatur ſich langſam zerſetzt, ſchneller aber bei Zutritt der Luft und in höherer Temperatur. Das Cyankalium wird dabei, indem ſich ein Antheil Waſſer zerſetzt, in kohlenſaures Kali und kohlenſ. Ammoniak verwandelt. Eine Zerſetzung, die auch erfolgt wenn der Luftzutritt ganz abgehalten bleibt. Wegen der leichten Zerſetzbarkeit des Cyankaliums läßt es ſich aus dieſer Auflöſung nicht in Kryſtallen darſtellen; doch laſſen ſich in der abgedampften Salzmaſſe einige Salzblättchen deſſelben unterſcheiden. Von allen Säuren, ſelbſt der Kohlenſ., wird es zerſetzt, die Blauſ. daraus entbinden. Durch Digeriren der Auflöſung dieſes Salzes mit Eiſenoxydul verwandelt ſich das Cyankalium unter Ausſcheidung von Kali in Kaliumeiſencyanür und rothes Queckſilber zerſetzt das in Waſſer aufgelöſte Cyankalium ſo vollſtändig, daß mitten aus der kalihaltigen Flüſſigkeit Cyanqueckſilber kryſtalliſirt. Die Niederſchläge, welche das Cyankalium in Metallauflöſungen hervorbringt, ſind verſchieden von denen, welche das Kaliumeiſencyanür (Blutlaugenſalz) hervorbringt; denn letztere ſind Doppelcyanmetalle, erſtere aber einfache Cyanmetalle, oder bei ſolchen Metallen, die kein Cyanmetall zu bilden vermögen, reine Oxyde. Die Eiſenoxydulſalze und das Eiſenchlorür werden von dem Cyankalium weiß als Eiſencyanür gefällt; der Niederſchlag wird aber, indem ſich ein Antheil Eiſen durch den Sauerſtoff der Luft oxydirt, ſchnell in Eiſencyanürcyanid (Berlinerblau) mit blauer Farbe verwandelt. Die Eiſenſalze, welche aus Oxydul und Oxyd beſtehen, werden durch Cyankalium ſogleich als Berlinerblau gefällt; dagegen aber aus reinen Oxydſalzen durch daſſelbe nur reines Eiſenoxydhydrat ausgeſchieden wird. Von manchen Pflanzenextracten erleidet das Cyankalium beim Zuſammenreiben damit unter Blauſäureentwicklung eine Zerſetzung.

Kali ferruginoso-hydrocyanicum. Cyanuretum ferri et kalii. Kaliumeiſencyanür. Eiſenblauſaures Kali. Cyaneiſenkalium. Blutlaugenſalz.

Das Cyaneiſenkalium entſteht auf vielfache Weiſe, wenn Cyan, Kalium und Eiſen mit einander in Berührung kommen. Man erhält es, wie ſchon

oben bei der Blauſäure angegeben wurde, beim Glühen thieriſcher Subſtanzen (Stickſtoffkohle) mit kohlenſaurem Kali und Eiſen und Ausziehen der geglühten Maſſe mit Waſſer; ferner beim Digeriren einer Auflöſung von Cyankalium mit Eiſencyanür oder Eiſenoxydulhydrat, und beim Digeriren einer Kaliauflöſung mit reinem Berlinerblau. Es wird im Großen fabrikmäßig dargeſtellt, indem man ſolche thieriſche ſtickſtoffhaltige Subſtanzen, welche leicht ſchmelzbar und verkohlbar ſind, z. B. getrocknetes Blut, Hörner ꝛc.; oder auch aus ſolchen Subſtanzen ſchon bereitete Kohle mit Pottaſche und einem Zuſatz von Eiſen in einem eiſernen Gefäße ſo lange bei allmählig bis zum ſchwachen Rothglühen verſtärktem Feuer glüht, bis beim Umrühren keine Flamme mehr erſcheint. Die geſchmolzene Maſſe wird jetzt ausgeſchöpft noch warm in kaltes Waſſer geworfen und damit wohl ausgelaugt. Die ſo erhaltene Lauge ſtellt nun die gewöhnliche Blutlauge dar. Statt der Pottaſche kann man auch Salpeter zur Bereitung der Blutlauge anwenden und 3 Theile getrocknetes Blut, 1 Theil Salpeter und $\frac{1}{10}$ des angewandten Bluts Hammerſchlag, innig gemengt mit einander glühen. Aus der verdunſteten Blutlauge ſcheidet ſich beim Erkalten zuerſt doppelt kohlenſaures Kali aus, (welches aber nur bei Anwendung des Salpeters, nicht aber mit Pottaſche, der Fall iſt) nach deſſen Entfernung und abermaligem Verdunſten der Lauge nach einigen Tagen dann das Cyaneiſenkalium (das Blutlaugenſalz) in großen, gelben, zuſammenhängenden Kryſtallen ſich ausſcheidet. Enthält die Blutlauge neben dem Kaliumeiſencyanür auch Cyankalium, ſo läßt ſich letzteres in erſteres umwandeln, wenn man der Blutlauge eine Auflöſung des Eiſenvitriols ſo lange zuſetzt, als die Flüſſigkeit von dem ſich bildenden und als ein weißer Präcipitat erſcheinenden Eiſencyanür auflöſt. Hat man den Zweck eine Blutlauge darſtellen zu wollen, die ein größeres Verhältniß Cyankalium als Kaliumeiſencyanür enthalten ſoll, ſo darf nur die Bereitung ohne Zuſatz von Eiſen und in nicht eiſernen Gefäßen geſchehen. Alkohol, womit concentrirte Blutlauge behandelt wird, nimmt daraus reines Cyankalium auf; es hält aber ſchwer, es ihr dadurch ganz zu entziehen. Die Blutlauge enthält außer dieſen beiden Cyanſalzen noch viele andere Salze aufgelöſt, die ſich theils beim Verdampfen derſelben ausſcheiden und das Kaliumeiſencyanür verunreinigen, theils in der Mutterlauge zurückbleiben. Das käufliche Kaliumeiſencyanür iſt gewöhnlich mit ſchwefelſaurem Kali verunreinigt, es ſind daher die größeren, rein ausgebildeten Kryſtalle auszuwählen. Das unreine Salz läßt ſich dadurch reinigen, daß man zu einer Auflöſung deſſelben eſſigſaure Barytauflöſung gießt, ſo lange noch ein Niederſchlag entſteht, die Flüſſigkeit durch ein Filtrum abſcheidet, zur Trockne verdunſtet, die trockne Salzmaſſe zur Entfernung des eſſigſauren Kali mit Alkohol digerirt und hierauf den Rückſtand mit heißem Waſſer auflöſt, aus welcher Auflöſung beim freiwilligen Verdunſten das reine Kaliumeiſencyanür in Kryſtallen anſchießt. Im Kleinen kann das Kaliumeiſencyanür durch Behandlung des reinen Berlinerblau (Pariſerblau) mit einer Auflöſung des ätzenden oder kohlenſauren Kali dargeſtellt werden. Es wird nemlich in eine bis zum Sieden erhitzte Kalilauge ſo lange fein gepulvertes Berlinerblau (wel-

ches höchſt fein zu bekommen iſt, wenn die ganzen Stücke mit Branntwein getränkt werden, wo es ſich gleich dem mit Waſſer begoſſenen Kalk löſcht) eingetragen, bis der zuletzt zugeſetzte Antheil ſelbſt nach fortgeſetztem Kochen ungelöſt liegen bleibt, die Lauge von dem ausgeſchiedenen Eiſenoxyd abfiltrirt, bei gelindem Feuer bis zum Kryſtalliſationspunkt verdampft, und an einem kühlen Ort der Ruhe überlaſſen. Nach Ausſcheidung der Kryſtalle iſt die davon abgegoſſene Lauge wiederholt und ſo lange zu verdunſten, als ſich daraus noch anſehnliche Kryſtalle abſetzen. Sämmtliche Kryſtalle werden hierauf in der 4fachen Menge Waſſer aufgelöſt, aus der Auflöſung durch Zuſatz von Alkohol das Kaliumeiſencyanür ausgefällt, daſſelbe wieder in heißem Waſſer aufgelöſt, wo dann durch gelindes Verdunſten das Salz in großen Kryſtallen von citrongelber Farbe anſchießt. Ein unreines ſchmutzig gefärbtes Salz läßt ſich, nachdem es vorher in der Wärme zerfallen iſt, durch gelindes Schmelzen in einer Retorte reinigen, die fremden Beimengungen werden zerſtört und der Rückſtand gibt jetzt durch Auflöſen in Waſſer reines kryſtalliſirtes Salz. Ein Überſchuß von Kali, der zuweilen dem Kaliumeiſencyanür beigemiſcht iſt, läßt ſich durch verdünnte Eſſigſäure wegnehmen und das dadurch gebildete eſſigſ. Kali mit Alkohol entfernen. Bei der Behandlung des Berlinerblaus, welches aus einer Verbindung des Eiſencyanürs mit Eiſencyanid beſteht, wird letzteres von dem Kali in der Weiſe zerlegt, daß dieſes ſeinen Sauerſtoff an das Eiſen abtritt, ſolches in Eiſenoxyd verwandelt, während ſich das zu Kalium reduzirte Kali mit dem Cyan zu Cyankalium verbindet, das mit dem 2ten Beſtandtheil des Berlinerblaus, dem Eiſencyanür, ſich zu einer Doppelcyan-Verbindung vereiniget und als Kaliumeiſencyanür kryſtalliſirt. Eine andere Bereitungsart des Kaliumeiſencyanürs iſt die, das Berlinerblau durch Kochen mit Kalkmilch zu zerſetzen, aus der Auflöſung des entſtandenen Calciumeiſencyanürs durch Ausſetzen an die Luft den überſchüſſigen Kalk zu entfernen, das Kalkſalz durch kohlenſaure Kaliauflöſung zu zerſetzen, wo mittelſt doppelter Wahlverwandtſchaft kohlenſaure Kalkerde und Kaliumeiſencyanür ſich bilden und letzteres Salz aus der von dem Kalkniederſchlag abfiltrirten Flüſſigkeit durch Kryſtalliſation abzuſcheiden.

Das kryſtalliſirte Kaliumeiſencyanür (Blutlaugenſalz) enthält 12,82 pC. Waſſer, und dieſes iſt gerade hinreichend, um durch ſeinen Sauerſtoff das Eiſen des Eiſencyanürs in Eiſenoxydul und das Kalium aus dem Cyankalium in Kali, das Cyan aus beiden Verbindungen aber durch ſeinen Waſſerſtoff in Blauſäure zu verwandeln. Es kann daher auch im kryſtalliſirten Zuſtande als blauſaures Eiſenoxydulkali angeſehen werden. Das kryſtalliſirte Salz gibt beim Zerreiben ein faſt ganz weißes Pulver, von welcher Farbe es auch der Alkohol aus ſeiner Auflöſung präcipitirt. Die Kryſtalle entlaſſen an einem lauwarmen Ort und im luftleeren Raume neben Schwefelſäure ihr Kryſtallwaſſer, ohne die Form zu verändern, nehmen aber eine weißliche Farbe an. In der Rothglühhitze erleidet, wie ſchon bei Cyankalium erwähnt wurde, das Salz eine theilweiſe Zerſetzung, indem das Eiſencyanür in Stickgas, Kohle und Eiſen zerfällt, das Cyankalium aber erſt in der Weißglühhitze zerſtört wird.

Es wird von 4 Th. kaltem und von 2 Th. heißem Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung iſt gelb; im Alkohol iſt es dagegen völlig unlöslich, daher es von demſelben aus der concentrirten wäſſrigen Auflöſung gefällt wird. Am Lichte erleidet es im kryſtalliſirten oder zerriebenen Zuſtande langſam eine Zerſetzung; es nimmt eine grünliche Farbe an und hinterläßt dann beim Auflöſen ein blaues Pulver. Schneller erfolgt die Zerſetzung des durch Alkohol gefällten pulverigen Salzes, und am ſchnellſten zerſetzt ſich die wäſſrige Auflöſung desſelben, ſelbſt am trüben Tageslichte; im Finſtern findet dagegen nicht die geringſte Veränderung ſtatt. Im waſſerfreien Zuſtande iſt dieſes Doppelſalz zuſammengeſetzt aus 1 At. Eiſencyanür und aus 2 Cyankalium. Es iſt ein ſehr empfindliches Reagens auf die meiſten Metallauflöſungen, indem es durch ganz eigenthümliche und von verſchiedenen Metalloxyden ganz verſchieden gefärbte Niederſchläge das Daſeyn derſelben zum Theil in ihren leiſeſten Spuren anzeigt. Dieſe Niederſchläge ſind ſämmtlich Doppelſalze, die aus dem Metall der Auflöſung, welches das Cyan des Cyankaliums aufgenommen und dagegen ſeinen Sauerſtoff und Säure an das Kali übertragen hat, und aus dem Eiſencyanür, welches in die neue Cyanverbindung mit eingegangen, beſtehen. Es ſchlägt die Eiſenoxydulſalze weiß, die Eiſenoxydſalze aber blau nieder. Der weiße Niederſchlag (einfach Cyaneiſen) geht in Berührung mit Luft ſchnell in Berlinerblau (Eiſencyanürcyanid) über. Aus der alkaliſchen Auflöſung des Eiſens wird letzteres durch dieſes Reagens nicht gefällt, ſo wie es auch noch mehrere Verbindungen des Eiſens gibt, die davon keine Veränderung erfahren. Ferner iſt auch zu beachten, daß, wenn Cyaneiſenkalium zu einer Auflöſung geſetzt wird, die keine Spur Eiſen enthält, ſich unter Mitwirkung der Luft nach einiger Zeit eine erſt grünliche, dann ins Blaue übergehende Färbung zeigt, die von Zerſetzung des Reagens ſelbſt herrührt. Auf die Kupferſalze reagirt das Blutlaugenſalz noch empfindlicher, als auf die Eiſenſalze; es bringt nemlich mit denſelben ſelbſt bei 50000facher Verdünnung noch eine röthliche Färbung und bei nur etwas ſtärkerer Concentration einen rothbraunen Niederſchlag hervor. Die Kupferoxydulſalze werden weiß, ſchnell ins Roſenrothe übergehend niedergeſchlagen.

Das reine Blutlaugenſalz muß ſich völlig im W. auflöſen, und die Auflöſung darf beim Zuſatz von Salzſäure keinen blauen Niederſchlag abſetzen; nur erſt wenn die Miſchung 24 Stunden geſtanden hat, wird ein unbedeutender blauer Niederſchlag entſtehen. Beim Übergießen der Kryſtalle mit Salzſäure entſteht aber ſelbſt bei völliger Reinheit des Salzes eine blaue Färbung derſelben. Ein Beweis der Reinheit des Salzes von Schwefelſ. und Salzſäure iſt, daß der durch Silberſalpeter entſtandene Niederſchlag in Salpeterſäure vollkommen auflöslich iſt.

Argentum hydrocyanicum. Cyanuretum Argenti.
Cyanſilber. Blauſaures Silber.

Das Cyanſilber wird durch Fällen der Auflöſung des ſchwefelſauren — oder ſalpeterſauren Queckſilberoxyds mit Blauſäure oder mit einem Cyanal-

kalimetall erhalten. Es fällt als ein weißer, käſiger, geſchmackloſer Niederſchlag, ganz wie Chlorſilber, nieder. Es entſteht ferner, wenn man manche Silberſalze, welche durch organiſche Säuren gebildet ſind, in Salpeterſäure auflöſt, die Auflöſung zum Kochen erhitzt, wo dann nach einiger Zeit ein flockiger Niederſchlag entſteht, der Cyanſilber iſt, der aber bei fortgeſetzter Einwirkung der Salpeterſ. wieder verſchwindet. Das Cyanſilber iſt unlöslich im Waſſer, löslich im Ammoniak und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Getrocknet entbindet ſich daraus in mäßiger Wärme Cyan unter Rücklaſſung metalliſchen Silbers. Bei abgehaltener Luft jedoch erhitzt, entbindet es nach **Gay-Lussac** blos einen Theil ſeines Cyans und ſchmilzt zu einer röthlich-braunen Flüſſigkeit, welche beim Erkalten mit grauer Farbe erſtarrt. Das Cyanſilber bildet mit andern Cyanmetallen, ähnlich dem Cyaneiſen, Doppelcyan-Verbindungen.

Ferrum hydrocyanicum. Cyanuretum ferri cum Cyaneto ferri. Cyanureto - Cyanetum ferri. Eiſencyanürcyanid. Blauſaures Eiſen. Berlinerblau.

Das **Cyan** verbindet ſich mit dem Eiſen in 2 Verhältniſſen; die dem Oxydul entſprechende Verbindung wird mit dem Namen Cyanür, die andere dagegen, dem Oxyd entſprechende, mit der Benennung Cyanid bezeichnet. Beide Cyaneiſenſalze verbinden ſich mit einander zu Berlinerblau.

Das **Eiſencyanür** (einfach Cyaneiſen) wird erhalten durch doppelte Zerſetzung des ſchwefelſauren oder ſalzſauren Eiſenoxyduls mit Cyankalium bei Ausſchluß der Luft als ein weißer Niederſchlag, desgleichen auch beim Zuſammenbringen der wäßrigen Blauſäure mit reinem oxydfreiem Eiſenoxydulhydrat. Es nimmt an der Luft liegend unter Aufnahme von Sauerſtoff eine blaue Farbe an, indem $\frac{2}{3}$ deſſelben ſich in Cyanid und Eiſenoxyd verwandeln, die mit dem unzerſetzten Eiſencyanür ſich zu Berlinerblau verbinden. Das Eiſencyanür iſt mit ſehr vielen andern Cyanmetallen vereinbar und alle durch Blutlaugenſalz gefällte Cyanmetalle ſind ſolche Doppelverbindungen. Das **Eiſencyanid** kann nicht iſolirt dargeſtellt werden, bildet aber, wie eben erwähnt, mit dem Cyanür verbunden, das reine Berlinerblau, auch Pariſerblau genannt. Die gewöhnlichſte Darſtellung des Berlinerblaus iſt die, daß man die Auflöſung irgend eines Eiſenſalzes mit einer Auflöſung des Blutlaugenſalzes vermiſcht, wo vermöge doppelter Zerſetzung entweder gleich gebildetes Berlinerblau niederfällt (wenn man eine Eiſenoxydſalzauflöſung anwendet), oder doch ſolches aus dem anfangs weißen Niederſchlag (Eiſencyanür) bei Luftzutritt allmählig entſteht (wenn man Eiſenoxydulſalz anwandte). Auſſerdem aber bildet ſich auch Berlinerblau beim Zuſammenbringen der Blauſäure mit Eiſenoxydul-Oxyd. Das Berlinerblau wird fabrikmäßig im Großen bereitet durch Fällen des Eiſenvitriols mit Blutlauge oder, wenn man ſogenann-

tes Pariſerblau darſtellen will, durch Fällen des Eiſenſalzes mit einer Auflöſung des gereinigten Blutlaugenſalzes. Das durch Fällen eines Eiſenoxydſalzes mit Blutlaugenſalz bereitete Pariſerblau iſt zwar, feucht, von ſchön blauer Farbe, trocken aber, tief dunkelblau, von muſchlig glänzendem Bruch, giebt einen grau ſchwärzlichen Strich und vertheilt ſich nicht im Waſſer, wie es beim käuflichen der Fall iſt. Man erhält indeſſen nach Liebig ein dem käuflichen Pariſerblau an Schönheit der Farbe gleichkommendes Präparat, wenn das zur Bereitung dienende Eiſenſalz neben dem Oxydſalze noch eine gewiſſe Quantität Oxydulſalz enthält. Liebig giebt hierzu folgende Vorſchrift: Man nimmt auf 10 Theile Kaliumeiſencyanür 11 Theile Eiſenvitriol. Man löſt letzteres in viel Waſſer auf und theilt die Auflöſung in 2 Hälften. Zu der einen Hälfte ſetzt man 2 Th. Salzſäure und ſchüttet nun langſam eine Auflöſung von Chlorkalk hinzu, bis das darin enthaltene Eiſenoxydul vollkommen oxydirt iſt; man miſcht nun dieſen Theil der Flüſſigkeit mit der übrigen Auflöſung von Vitriol und ſchlägt, wie gewöhnlich, durch das Kaliumeiſencyanür nieder. Der Niederſchlag wird gehörig ausgewaſchen, die feuchte Maſſe mit Gummiwaſſer oder mit einer Auflöſung von geröſteter Stärke angerührt, alsdann gepreßt und bei erhöheter Temperatur in einem geheitzten Zimmer getrocknet.

Das zum mediziniſchen Gebrauch beſtimmte Eiſencyanürcyanid wird aber aus einem Eiſenoxydſalze durch Fällen mit Blutlaugenſalz dargeſtellt. Man löſe eine beliebige Menge reines ſchwefelſaures Eiſenoxydul in einer hinreichenden Menge heißen deſtill. Waſſers auf, erhitze die Auflöſung in einem gläſernen Kolben bis zum Sieden und ſetze derſelben in kleinen Antheilen reine Salpeterſäure hinzu, ſo lange als noch ein Aufbrauſen, von ſich entwickelndem Salpetergas herrührend, entſteht. Das Oxydul des Eiſenvitriols hat ſich hierbei auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure in Oxyd verwandelt; da aber das Oxyd zur Salzbildung mehr Säure erfordert, als das Oxydul, ſo ſcheidet ſich ein Theil des Oxyds ab, und es muß jetzt zu der mit Salpeterſäure behandelten Auflöſung in kleinen Portionen ſo viel Schwefelſäure hinzugefügt werden, als erforderlich iſt, um das ausgeſchiedene Oxyd aufzulöſen. Die entſtandene dunkelbraunrothe Auflöſung von ſchwefelſ. Eiſenoxyd wird nach gehöriger Verdünnung mit Waſſer mit einer Auflöſung von Blutlaugenſalz ſo lange verſetzt, als noch ein dunkelblauer Niederſchlag entſteht, letzterer zu wiederholten Malen mit heißem Waſſer ausgewaſchen, auf einem Filter geſammelt und an warmer Luft getrocknet.

Zur Darſtellung des gewöhnlichen Berlinerblaus wird eine mit Alaun verſetzte Auflöſung des Eiſenvitriols mittelſt Blutlauge gefällt, wo dann gleichzeitig ſich Alaunerde ausſcheidet und dem Präcipitat beimengt. Hierdurch vermehrt ſich nicht nur die Menge des Berlinerblaus, ſondern daſſelbe erlangt auch wegen der glänzenden Weiße der Alaunerde eine erhöhte Farbe, wodurch es ſich zur Malerei geſchickter zeigt. Wenn jedoch nicht alles freie Kali in der Blutlauge durch die freie Säure des Alauns geſättigt wird, ſo fällt dann immer auch ein Theil Eiſenoxyd nieder, welches, mit dem blauen Präcipitat

gemiſcht, demſelben ein grünliches Anſehen ertheilt. Dann iſt faſt immer in der Blutlauge ein Schwefelalkalimetall befindlich, das gleichzeitig mit dem Eiſenvitriol Schwefeleiſen erzeugt, welches dem Niederſchlag eine noch ſchmutzigere Farbe gibt, ſich aber durch anhaltendes Waſchen mit Waſſer in ſchwefelſaures Eiſenoxydul verwandelt und fortſchaffen läßt. Schneller wird es durch Säurezuſatz entfernt.

Der Vorgang bei der Berlinerblaubildung beruht darauf, daß beim Zuſammenkommen eines Oxydſalzes mit Blutlaugenſalz (Kaliumeiſencyanür) das Kalium den Sauerſtoff des Oxyds und die mit demſelben verbundene Säure aufnimmt und dafür an das Eiſen das Cyan und Eiſencyanür entläßt, welche Stoffe, mit einander verbunden, die blaue Subſtanz darſtellen. Bei Anwendung eines Oxydulſalzes zur Darſtellung des Berlinerblaus iſt der Erfolg darin abweichend, daß durch das Blutlaugenſalz einfaches Cyaneiſen (Eiſencyanür) präcipitirt wird, welches aber, an der Luft liegend, durch Oxydation eines Antheils Eiſen in Berlinerblau (Eiſencyanürcyanid) übergeht.

Das reine Berlinerblau beſitzt eine dunkelblaue Farbe, welche jener der beſten Indigoſorten weder an Schönheit noch Intenſität oder Kupferglanz nachſteht, iſt ſpröde, geſchmack- und geruchlos, viel ſchwerer als Waſſer, unauflöslich in Waſſer, Alkohol, Äther, Ölen, verdünnten Säuren, verbindet ſich aber mit Vitriolöl zu einer weißen kleiſterartigen Maſſe, aus welcher es durch Waſſer unverändert abgeſchieden wird. Dem Einfluß der Luft ausgeſetzt, färbt es ſich mit der Zeit grün, durch Bildung von Eiſenoxydhydrat unter Zerſetzung von etwas Cyan und iſt ſo ſehr hygrometiſch, daß es ſich in einem concentr. Schwefelſäure haltenden luftleeren Raume nicht bei gewöhnlicher Temperatur austrocknen läßt. Gut getrocknetes Berlinerblau entzündet ſich bei geringem Erhitzen an der Luft und verbrennt wie Zunder unter Entwickelung von Cyanammonium und kohlenſ. Ammoniak zu Eiſenoxyd. In einem verſchloſſenen Deſtillirapparate erhitzt, entwickelt ſich daraus Waſſer, Cyanammonium, kohlenſ. Ammoniak, Blauſäure, aber keine Spur von Öl; im Rückſtande bleibt eine eiſenhaltige kohlige Maſſe, welche noch heiß an die Luft gebracht, ſich wie ein Pyrophor entzündet. Durch concentrirte Salpeterſäure und Vitriolöl wird es in der Hitze zerſtört; wäßriges Chlor färbt es grün und concentrirte Salzſäure entzieht ihm Eiſen. Kommt es mit Schwefelwaſſerſtoff oder Zinnfeile oder gepulvertem Eiſen und Waſſer in verſchloſſenen Gefäßen in Berührung, ſo entziehen dieſe Subſtanzen dem Berlinerblau einen Antheil Cyan und verwandeln es in Eiſencyanür. Alkalien, ſo wie das Queckſilberoxyd, zerlegen das Berlinerblau auf die Weiſe, daß Kaliumeiſencyanür oder Cyanqueckſilber und Eiſenoxyd entſtehen. Die Beſtandtheile des Berlinerblaus ſind 1 At. Eiſencyanür, 2 At. Eiſencyanid und 3 At. Waſſer; ohne letzteres kann es nicht dargeſtellt werden.

Das Berlinerblau kann ſich mit Kaliumeiſencyanür verbinden; Berzelius fand daß 2, wenn nicht 3 ſolcher Verbindungen exiſtiren, von denen die eine in Waſſer unlöslich iſt, die bei den andern ſich aber darin mit ſchön dun-

kelblauer Farbe auflöſen. Moſander hat gezeigt, daß das Kaliumeiſencyanür die Salze verſchiedener Oxyde in der Art niederſchlägt, daß wirklich 3fache Salze gebildet werden, wodurch nun die Urſache der Gegenwart des Kaliumeiſencyanürs im Berlinerblau erklärt wird. Berlinerblau, welches aus einer Auflöſung von Eiſenchlorid, ohne vollſtändige Zerſetzung derſelben, gefällt wird, enthält, auch nach gelinder Digeſtion des Niederſchlags mit der Flüſſigkeit, Kaliumeiſencyanür. Dieſes wird beim Auswaſchen nur ſehr langſam weggeführt; das Waſchwaſſer färbt ſich beim Hindurchgehen gelb, dadurch, daß ſich das gefällte Kalium-Doppelſalz oxydirt, ſich auf Koſten der atmoſphäriſchen Luft im Waſſer etwas Eiſenoxyd bildet, und das Waſſer rothes Kaliumeiſencyanid auflöſt; das Waſchwaſſer trübt nicht Eiſenoxydſalze, aber von Oxydulſalzen wird es ſogleich blau. Setzt man das Auswaſchen lange genug fort, ſo wird das Kaliumſalz ausgezogen, das Berlinerblau bleibt mit ſeinem urſprünglichem Anſehen zurück, und in ſeiner Aſche findet ſich alsdann kein kohlenſaures Kali. Berlinerblau lange Zeit mit Waſſer übergoſſen wird ſelbſt bei + 40—80 nicht in Eiſenoxyd verwandelt. Bleibt es aber im feuchten Zuſtand lange dem unmittelbaren Zutritt der Luft ausgeſetzt, ſo beginnt eine Zerſetzung darin, wobei ſich zugleich die gewöhnlichen braunen Producte von der Zerſetzung des Cyans im Waſſer bilden.

Nach Berzelius ſind 2 Arten Berlinerblau zu unterſcheiden, ein baſiſches und ein neutrales Eiſencyanürcyanid. Das erſtere bildet ſich aus dem weißen Eiſencyanür, welches aus den Eiſenoxydulſalzen durch Blutlaugenſalz gefällt wird bei Luftzutritt; dagegen letzteres unmittelbar als blauer Niederſchlag durch Fällen von Eiſenoxydſalzen mit Blutlaugenſalz entſteht. Das gewöhnliche Berlinerblau, obgleich aus einem Eiſenoxydulſalz dargeſtellt, iſt jedoch nicht baſiſch, indem ihm durch das Auswaſchen mit verdünnten Säuren das Eiſenoxyd entzogen wurde. Das käufliche Berlinerblau iſt immer mit vielen fremdartigen Stoffen verunreiniget, gewöhnlich auch mehr oder weniger zur Vermehrung der Maſſe noch abſichtlich mit Stärkmehl verſetzt. Das letztere gibt ſich zu erkennen, wenn man das Berlinerblau mit Waſſer auskocht, wo der Abſud eine ſchleimige Beſchaffenheit zeigt. Das zum Arzneigebrauch beſtimmte Eiſencyanürcyanid muß aus reinen Materialien bereitet werden; man prüft es auf ſeine Reinheit durch Digeſtion mit verdünnten Säuren, die aus dem reinen Präparat nichts auflöſen.

Die ſchon oben bei der Blauſäure erwähnte Verbindung des Eiſencyanürs mit Blauſäure, die entſteht, wenn dem Kaliumeiſencyanür durch eine wäſſerige Säure das Kalium entzogen wird, ohne daß eine höhere Temperatur mit einwirkt, ſtellt eine eigene Säure dar, die den Namen Eiſenblauſäure erhalten hat. Sie läßt ſich im iſolirten Zuſtande darſtellen, wenn man eine wäſſerige Löſung von Kaliumeiſencyanür mit der entſprechenden Menge Weinſteinſäure zerlegt. Der erzeugte Weinſtein fällt nieder, und die Eiſenblauſäure bleibt aufgelöſt; durch ſchnelles Abdampfen des Filtrats unter der Luftpumpe mit Schwefelſäure kryſtalliſirt die Säure in farbloſen durch-

ſichtigen Kryſtallen, die ſehr deutlich rein ſauer ſchmecken. Sowohl die kryſtalliſirte Säure, als ihre Auflöſung zerſetzt ſich an der Luft und beim Erhitzen, Berlinerblau ſcheidet ſich aus und Blauſäure wird frei. Sie ſättigt die baſiſchen Oxyde vollkommen, mit ihnen Cyaneiſenmetalle und Waſſer bildend, welches letztere entweder ſich ganz ausſcheidet, oder als Kryſtallwaſſer mit dem Cyanid verbunden bleibt. Die Auflöſungen der Eiſenoxydſalze fällt ſie dunkelblau und ſchlägt die meiſten Erzmetalloxyde aus ihren Auflöſungen nieder. Sie beſteht aus 1 At. Eiſencyanür und 2 At. Blauſäure.

Auch das Eiſencyanid verbindet ſich mit der Blauſäure zu einer eigenthümlichen Säure, die aus 1 At. Eiſencyanid und 1½ At. Blauſäure beſteht. Sie führt den Namen rothe Eiſenblauſäure und unterſcheidet ſich von der farbloſen Eiſenblauſäure in ihrem Verhalten gegen die Eiſenſalze; ſie wirkt nemlich nicht auf die Eiſenoxydſalze, wohl aber und ſehr ausgezeichnet auf die Eiſenoxydulſalze, die ſie ſo dunkelblau niederſchlägt, wie die Eiſenoxydſalze von der farbloſen Eiſenblauſ. gefällt werden; ſie iſt daher für die Eiſenoxydulſalze das empfindlichſte Reagens. Man ſtellt ſie aus dem rothen Eiſencyanblei dar, welches man durch Digeſtion mit verdünnter Schwefelſäure zerſetzt. Beim Abdampfen ihrer wäſſerigen Auflöſung kryſtalliſirt ſie in bräunlichgelben nadelförmigen Kryſtallen, die einen ſäuerlich herben Geſchmack beſitzen und in Waſſer aufgelöſt Lakmus ſtark röthen. Dieſe Säure ſättigt die Baſen gleich der gewöhnlichen Eiſenblauſ. und bildet mit ihnen Eiſencyanidmetalle und Waſſer. Das rothe Kaliumeiſencyanid läßt ſich darſtellen, wenn man durch eine Auflöſung des Kaliumeiſencyanür ſo lange reines Chlorgas leitet, bis die Flüſſigkeit Eiſenchlorid, überhaupt Eiſenoxydſalze, nicht mehr blau fällt. Das Chlor verbindet ſich mit einem Theil Kalium zu Chlorkalium, das frei gewordene Cyan aber ſogleich mit dem Eiſencyanür, dieſes in Eiſencyanid umwandelnd, welches nun mit dem übrigen Antheil Cyankalium ſich zu Kaliumeiſencyanid vereinigt, das in der Flüſſigkeit aufgelöſt iſt und ſich daraus beim langſamen Verdampfen in gelbrothen Kryſtallen, die beim Umkryſtalliſiren ſchön rubinroth erſcheinen, ausſcheidet. Brom äußert auf das Kaliumeiſencyanür dieſelbe Wirkung wie das Chlor, daher ſich das Kaliumeiſencyanid nach Löwig auch leicht auf die Weiſe darſtellen läßt, daß man zu 2 Unzen in Waſſer gelöſtem kryſtalliſirtem Kaliumeiſencyanür 3 Drachmen Brom fügt, die Flüſſigkeit in hohen Gläſern abdampft und die erhaltenen Kryſtalle durch Umkryſtalliſiren reinigt. Dieſe Kryſtalle enthalten kein Kryſtallwaſſer, ſchmecken ſchwach zuſammenziehend ſalzig und löſen ſich in Waſſer zu einer gelben Flüſſigkeit auf, aus welcher Alkohol, da dieſer nur eine geringe Menge davon auflöſt, faſt alles Salz in ſehr kleinen Kryſtallen als eine rothbraune Maſſe fällt. Die Auflöſung des Salzes ſchlägt die Eiſenoxydul- und Oxydauloxydſalze blau nieder, gibt aber mit Eiſenoxydſalzen nur eine braune Flüſſigkeit. Es iſt ein ſicheres Reagens auf die Eiſenoxydſalze, die damit, ſind ſie völlig oxydulfrei, keinen blauen Niederſchlag hervorbringen dürfen. Durch Vermiſchen einer ſalpeterſauren Bleioxydauflöſung mit einer Löſung des rothen Kaliumeiſencyanids läßt ſich rothes Eiſencyanblei darſtellen.

Hydrargyrum hydrocyanicum. Cyanetum hydrargyri. Cyanqueckſilber. Blauſaures Queckſilber.

Es gibt 2 Methoden das Cyanqueckſilber darzuſtellen: 1.) Man übergieße fein zerriebenes rothes Queckſilberoxyd in einem zu verſchließenden Glaſe mit ſo viel wäſſeriger Blauſäure als zur Auflöſung deſſelben erforderlich iſt, bis nemlich nach anhaltendem Schütteln der Miſchung der Blauſäuregeruch nicht mehr verſchwindet. Da der rothe Präcipitat gewöhnlich eine geringe Spur Eiſen enthält, ſo findet ſich dann ein geringer blauer Niederſchlag am Boden des Glaſes abgeſetzt, von welchem die Flüſſigkeit durch Filtriren zu trennen iſt. Aus dieſer ſcheidet ſich dann nach behutſamen Verdunſten das Cyanqueckſilber in ſchönen weißen Kryſtallen aus. Nach Buchners ſehr zweckmäßiger Vorſchrift (Repert. d. Ph. XXXIX. S. 107) wird die aus 12 Unz. Blutlaugenſalz mit 8 Unz. Vitriolöl, das zuerſt mit ſeinem gleichen Gewichte Waſſers verdünnt worden iſt, entwickelte Blauſ. in einen mit Waſſer angefüllten Kolben geleitet, auf deſſen Boden ſich 8 Unzen rothes Queckſilberoxyd befinden, welches die übergehende Blauſäure bindet. Der Kolben iſt öfters abzunehmen, und nachdem er mit einem Korke ſogleich verſchloſſen worden, ſo lang umzuſchütteln, bis alle freie Blauſäure verſchwunden iſt. Sollte die anfangs genommene Menge Queckſilberoxyds nicht genügen, ſo bringe man davon eine neue hinreichende Menge in die Vorlage.

2.) Man koche 2 Theile gutes fein gepulvertes Pariſerblau mit 3 Theilen Queckſilberoxyd und 8 Theilen Waſſer ſo lange, bis das Gemenge eine helle gelbbraune Farbe erhält, filtrire die Flüſſigkeit und verdunſte ſolche in einer Glas- oder Porcellanſchale bis zur völligen Trockne. Den Rückſtand löſe man wieder in heißem deſt. Waſſer auf, verdampfe bis zum Kryſtalliſationspunkt, wo dann beim Erkalten das Cyanqueckſilber in ſchönen weißen 4ſeitigen Prismen anſchießt, die völlig eiſenfrei ſind, da während des Abdampfens alles Eiſen ſich vollſtändig ausſcheidet.

Bei dieſer Darſtellung des Cyanqueckſilbers zerlegen ſich das Queckſilberoxyd und Cyaneiſencyanürcyanid (Pariſerblau) gegenſeitig ſchnell, indem das Cyan des Eiſencyanids ſich mit dem Queckſilber zu Cyanqueckſilber verbindet, der Sauerſtoff des Queckſilbers aber das Eiſen des Cyaneiſens in Eiſenoxyd verwandelt. Beim Abdampfen des Queckſilberſalzes zur Trockne ſcheidet ſich nach Liebig (Geigers Magaz. XXXIII. S. 41) das Eiſencyanür von dem Cyanqueckſilber, und letzteres wird durch Auflöſen des Rückſtandes in deſt. W. und Kryſtalliſiren eiſenfrei erhalten. Der Eiſengehalt der Cyanqueckſilberauflöſung kann auch entfernt werden, wenn die von dem Eiſenoxyd abfiltrirte Lauge noch mit etwas Queckſilberoxyd digerirt oder gekocht wird; es entſteht aber hierbei baſiſches Queckſilbercyanid, und man muß dann noch ſo lange freie Blauſäure zuſetzen, bis es damit geſättigt iſt, d. h. bis es den Geruch der Blauſäure nicht mehr zerſtört.

Das neutrale Cyanqueckſilber bildet weiße, an den Kanten durchſcheinende oder durchſichtige Säulen oder 4ſeitige Prismen, iſt luftbeſtändig, ohne

Geruch, ſchmeckt aber äußerſt widerlich metalliſch, zugleich der Blauſäure ähnlich und wirkt innerlich genommen, giftig. Bei gewöhnlicher Temperatur löſt es ſich in 8 Theilen W. auf; die Auflöſung wird durch keine Sauerſtoffſäure, auch durch kein Alkali, überhaupt durch keine oxydirte Baſe zerlegt, wohl aber von den Waſſerſtoffſäuren und von metalliſchem Eiſen. Aus dem Cyanqueckſilber ſtellte Scheele mittelſt metalliſchem Eiſen und Vitriolöl die wäßrige Blauſäure zuerſt dar, indem er die durch Kochen eines Gemenges von Berlinerblau und rothem Queckſilber erhaltene Auflöſung von Cyanqueckſilber mit Eiſenfeile und Vitriolöl ſo lange ſchüttelte, bis alles Queckſilber metalliſch gefällt war, und dann von der Flüſſigkeit den vierten Theil abdeſtillirte. Der Waſſerſtoff, der ſich bei Einwirkung der Schwefelſäure auf das Eiſen entwickelt, tritt hier an die Stelle des Queckſilbers, ſchlägt dieſes nieder und verbindet ſich mit dem Cyan zu Blauſäure. In Alkohol iſt das Cyanqueckſilber unlöslich; beim Erhitzen für ſich zerfällt es in Cyan und metalliſches Queckſilber. Das Cyanqueckſilber iſt als rein anzuſehen, wenn es vollkommen weiß, nicht gelblich erſcheint, und ſeine Auflöſung auf Zuſatz von Salzſäure nicht blau gefärbt oder niedergeſchlagen wird. Das baſiſche Cyanqueckſilber kryſtalliſirt in Nadeln und fordert zur Auflöſung weniger als 8 Th. Waſſer, iſt daher leicht vom reinen neutralen Salz zu unterſcheiden.

Acidum carbonicum. Acidum aëreum. Aër fixus.
Kohlenſäure. Luftſäure. Fixe Luft.

Die Kohlenſäure iſt überaus reichlich auf unſerm Erdball verbreitet und wird fortwährend erzeugt. So bildet ſie ſich beim Verbrennen aller organiſchen Subſtanzen, bei der Reſpiration, bei der Gährung, bei der Reduction der Metalloxyde durch Kohle und beim Verpuffen der ſalpeterſauren oder chlorſauren Salze mit Kohle. Die Natur bietet uns dieſe Säure in drei verſchiedenen Zuſtänden dar: 1.) als Gas, in dieſem Zuſtande macht ſie einen Beſtandtheil der Atmoſphäre aus, dringt an manchen Orten, wie z. B. in der Dunſthöhle zu Pyrmont und in der Hundsgrotte unweit Neapel aus dem Inneren der Erde und kommt als böſe Wetter in vielen Schächten und tiefen Kellern vor. 2.) In Waſſer aufgelöſt iſt ſie faſt in jedem Quellwaſſer, am reichlichſten jedoch in den von ihr ſogenannten Säuerlingen und dann auch in vielen gegohrnen Flüſſigkeiten, als Wein, Bier u. ſ. w. enthalten, und 3.) im konkreten Zuſtande an Baſen, vorzüglich in ungeheurer Menge an Kalk, mit dieſem ganze Gebürgsmaſſen darſtellend, gebunden.

Mannigfaltig iſt daher auch die Art, wie die Kohlenſäure dargeſtellt werden kann. Gewöhnlich dienen uns zur Gewinnung derſelben die kohlenſauren Kalkerden, als Kalkſpath, Marmor, Kreide, woraus ſie entweder durch bloſes Glühfeuer, oder noch leichter, indem man dieſe Subſtanzen mit einer andern Säure übergießt, entwickelt wird.

Man ſchütte in eine Entbindungsflaſche mit 2 Mündungen gröblich zerſtoßene Kreide, paſſe in die eine Öffnung eine Gasleitungsröhre dicht ein und

gieße durch die andere allmählig verdünnte Schwefelſäure in die Flaſche, die nach jedesmaligem Hinzuſchütten der Säure genau verſchloſſen werden muß. Das kohlenſaure Gas wird ſich ſogleich unter lebhaftem Aufbrauſen entwickeln, welches man in mit warmem W. gefüllten Flaſchen auffängt, nachdem man zuvor ſo viel Luft, als der Inhalt der Gefäße ausmacht, hat entweichen laſſen, und die Flaſchen noch unter Waſſer mit einem paſſenden Kork luftdicht verſchließt. Die Schwefelſ. tritt ihrer größeren Verwandtſchaft wegen zur Kalkerde und treibt die Kohlenſäure gasförmig aus, die, da ſie vom warmen Waſſer nur unbedeutend aufgenommen wird, ſelbiges aus den Flaſchen verdrängt und ſich an deſſen Stelle begibt. Da der erzeugte Gyps in der Entbindungsflaſche den noch unzerſetzten kohlenſ. Kalk bald bedeckt, ſo daß die friſch zugegoſſene Säure nicht zu dieſem gelangen kann, ſo muß die Miſchung von Zeit zu Zeit mit einem Glasſtabe umgerührt werden. Am leichteſten läßt ſich das Gas aus gährenden Flüſſigkeiten auffangen. Man darf nur mit einem gewöhnlichen Trinkglaſe über ein nicht ganz volles Faß mit gährendem Bier hinfahren, ſo drückt die über der gährenden Maſſe ausgebreitete kohlenſaure Luft die atmoſphäriſche Luft heraus und tritt an ihre Stelle.

Das kohlenſaure Gas verbindet ſich mit dem Waſſer durch anhaltendes Schütteln. Je kälter das Waſſer iſt, deſto mehr Kohlenſäure kann es aufnehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck nimmt es ſein gleiches Volumen Gas auf. Durch einen künſtlich verſtärkten Druck läßt ſich eine ungleich größere Menge kohlenſ. Gas mit dem W. verbinden, welche bis zum 5fachen Volumen des Gaſes ſteigen kann. Je heißer das Waſſer dagegen iſt, deſto weniger iſt es fähig, kohlenſ. Gas zu verſchlucken, ſo daß kochendes W. gar nichts mehr davon aufnimmt, und durch Kochen alle Kohlenſäure aus dem W. ausgetrieben wird. Hingegen iſt bis zur Feſtigkeit erſtarrtes Waſſer auch unfähig, kohlenſaures Gas aufzunehmen, und durch Froſt wird alle Kohlenſäure wieder aus dem Waſſer ausgetrieben. Auch in der mittleren Temperatur zeigt die Kohlenſäure keine große Neigung, mit dem W. verbunden zu bleiben; denn es entweicht ſchon daraus, wenn das W. der freien atmoſphäriſchen Luft mit großer Oberfläche ausgeſetzt wird. Desgleichen entweicht auch die Kohlenſäure aus dem W., wenn andere feſte Körper, z. B. Zucker, Salze, darin aufgelöſt werden. Die Auflöſung des kohlenſauren Gaſes in Waſſer (Acidum carbonicum liquidum) wird erhalten, wenn man in mit eiskaltem Waſſer gefüllte Flaſchen ſo viel kohlenſaures Gas eintreten läßt, bis ½ des Waſſers herausgetrieben ſind, die Flaſchen noch unter Waſſer verſchließt und tüchtig ſchüttelt, wobei der Stopſer öfters gelüftet werden muß, um den entſtandenen luftleeren Raum mit atmoſphäriſcher Luft zu erſetzen. Oder man taucht mit kohlenſaurem Gas gefüllte Flaſchen mit abwärtsgekehrter Öffnung unter reines Waſſer und ſtellt ſie 24 Stunden an einen kühlen Ort, die Luft wird vom Waſſer eingeſaugt; dieſes ſteigt in die Flaſchen und wandelt ſich in kohlenſaures um, welches wohl verſchloſſen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden muß. Zum medeziniſchen Gebrauch wird das kohlenſaure Waſſer am beſten mit einer durch die geiſtige Gährung er-

zeugten Kohlenſäure dargeſtellt, weil die aus Kreide erhaltene einen unangenehmen Beigeſchmack hat.

Das kohlenſaure Gas iſt farblos und elaſtiſch, wie die atmoſphäriſche Luft, beſitzt einen ſchwach ſäuerlichen Geruch und Geſchmack, röthet befeuchtetes Lakmuspapier, das aber, an der Luft liegend, die frühere blaue Farbe, indem die Kohlenſäure entweicht, bald wieder erhält. Es iſt von größerer ſp. Schwere, als die atmoſphäriſche Luft; eine Seifenblaſe, welche in ein mit kohlenſaurem Gas angefülltes Gefäß fällt, prallt zurück, wie ein Ball, und ſcheint auf nichts zu ruhen. Man kann es aus einem Gefäß in ein anderes, das man darunter hält, gießen; legt man ein Thier, z. B. eine Maus, auf den Boden des letztern, ſo ſtirbt es, wenn das Gas hinunterfließt, unter Zuckungen; gießt man das Gas auf ein brennendes Licht, ſo verlöſcht es. Die Kohlenſäure verhält ſich jedoch in dieſem Falle nicht wie Öl und Waſſer, ſondern wie eine concentrirte Zuckerauflöſung, oder wie Schwefelſäure, zum Waſſer; denn eine Zeit lang mit atmoſphäriſcher Luft in Berührung, verbreitet ſich die Kohlenſ. ganz gleichmäßig in derſelben, eben ſo wie die Zuckerauflöſung in Waſſer, wenn man ſie damit umrührt. Da die Kohlenſäure ſich in großer Menge bei der geiſtigen Gährung gasförmig entwickelt, ſo ſind ſolche Orte, wo ſich bedeutende Quantitäten gährender Flüſſigkeiten befinden, nur mit großer Vorſicht zu betreten. Bei einem Druck von 40 Atmoſphären verliert das kohlenſ. Gas den gasförmigen Zuſtand, ſich in eine waſſerhelle tropfbare Flüſſigkeit verwandelnd, die aber bei geringer Temperaturerhöhung explodirend wieder Gasform annimmt. Dabei erzeugt ſich ſo viel Kälte, daß die Kohlenſäure ſelbſt feſt wird. Dieſe feſte S. iſt weiß, flockig, erhält ſich während einiger Minuten an der Luft und verdampft allmählig. Das kohlenſaure Waſſer hat den ſtechend ſäuerlichen Geruch des Gaſes, und einen prickelnden erfriſchenden angenehm ſäuerlichen Geſchmack. Sowohl die gasförmige als wäßrige Kohlenſäure fällt aus Kalk-, Baryt- und Strontianwaſſer die aufgelöſten Erden als kohlenſaure im W. unauflösliche Salze. Mehr zugeſetzte wäßrige Säure oder in die Flüſſigkeit hineingeleitetes kohlenſaures Gas löſt die kohlenſ. Erden wieder auf, die aber, wenn die Auflöſung der Luft ausgeſetzt bleibt, indem ſich die Kohlenſäure verflüchtiget, aufs neue zu Boden fallen. Dies geſchieht auch durch zugeſetztes Kalkwaſſer oder Ätzammoniakflüſſigkeit, die ſich mit dem Auflöſüngsmittel, der Kohlenſäure, verbinden. In den meiſten Brunnenwäſſern kommt der Kalk auf dieſe Art aufgelöſt vor. Das kohlenſaure Gas, ſelbſt wenn es auf trocknem Wege durch bloßes Glühen aus Kreide entbunden und über Queckſilber aufgefangen worden, enthält immer Waſſer aufgelöſt, ſo daß zu ſeiner Entſtehung Waſſer nothwendig zu ſeyn ſcheint. So gibt auch kohlenſaure Baryterde beim Glühen nur anfangs kohlenſ. Gas; dann hört die Entwicklung deſſelben, ſelbſt bei ſtärkerer Hitze auf; ſobald man aber Waſſerdunſt hinzutreten läßt, fängt die Entbindung des Gaſes von neuem an. Das kohlenſ. Gas iſt ein wirkſames Mittel, organiſche Subſtanzen gegen die Fäulniß zu ſchützen und die bereits angefangene zu hemmen. Waſſerſtoffgas, Schwefel und Phosphor ha-

ben keine Wirkung auf die Kohlenſäure; ſie bleiben daher im kohlenſ. Gas ungeändert und ändern auch ihrerſeits das kohlenſ. Gas nicht. Beim Verbrennen der Kohle in Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft wird das Volumen dieſer Gasarten nicht verändert, woraus folgt, daß Alles, was das kohlenſaure Gas mehr, als ein gleiches Volumen Sauerſtoffgas, wiegt, Kohlenſtoff iſt. 100 Theile Kohlenſtoff nehmen 265,23 Sauerſtoff auf; 100 Theile Kohlenſäure beſtehen dem Gewichte nach aus 72,62 Sauerſtoff und 27,38 Kohlenſtoff. Nach Atomen verbindet ſich 1 At. Kohlenſtoff mit 2 At. Sauerſtoff zu Kohlenſäure. Die Kohlenſäure wird in ihre Beſtandtheile zerlegt, wenn ſie mit erhitztem Kalium oder Natrium in Berührung kommt; dieſe beiden Metalle entziehen ihr unter Ausſcheidung der Kohle ſämmtlichen Sauerſtoff und gehen zum Theil in kohlenſaure Salze über. Desgleichen erleidet die an Kalkerde gebundene Kohlenſäure eine Zerſetzung, wenn kohlenſaure Kalkerde und Phosphor in einer Glasröhre der Glühhitze ausgeſetzt werden; der Phosphor verbindet ſich mit dem Sauerſtoff, der Kohlenſtoff wird frei, ſo daß man nachher phosphorſaure Kalkerde und Kohle findet.

Die Kohlenſäure verbindet ſich mit den meiſten Baſen zu kohlenſauren Salzen. Von der wäßrigen Säure werden nur einige Metalle angegriffen, und man muß, wenn eine Verbindung erfolgen ſoll, bei den meiſten das Metall im oxydirten Zuſtande mit der Säure in Berührung bringen oder das Oxyd mittelſt doppelter Verwandtſchaft mit Kohlenſäure vereinigen, indem man ſeine Auflöſung in einer anderen Säure mit einem kohlenſ. Alkali zerſetzt. Mit Ausnahme der kohlenſ. Alkalien, die ſich in 3 beſtimmten Verhältniſſen mit der Kohlenſäure verbinden, ſind die übrigen kohlenſauren Salze in Waſſer ſchwer oder ganz unauflöslich; doch werden letztere durch einen Überſchuß von Kohlenſäure mehr oder weniger in Waſſer auflöslich gemacht. Durch faſt alle anderen Säuren werden ſie, indem die Kohlenſäure brauſend entweicht, zerlegt. Sie ſelbſt zerlegen viele Salze durch doppelte Verwandtſchaft, wobei unlösliche Salze entſtehen. In der Glühhitze verlieren ſie bis auf die einfach kohlenſauren Alkalien die Kohlenſäure mehr oder weniger leicht. Das kohlenſaure Gas muß, mit der erforderlichen Menge Kalkmilch in Berührung geſetzt, von derſelben gänzlich verſchluckt werden; bleibt ein Rückſtand, ſo fand eine Verunreinigung mit atmoſphäriſcher Luft ſtatt.

Kohlenſäure, welche man über glühende in einer Röhre befindliche Kohlen ſtreichen läßt, nimmt noch einmal ſo viel Kohle auf, als ſie enthält, und verwandelt ſich in eine eigenthümliche, nicht mehr ſaure, ſondern brennbare Gasart, die man K o h l e n o x y d g a s nennt. Dieſes Gas wird gleichfalls gebildet, wenn man verſchiedene kohlenſaure Salze, z. B. kohlenſaure Kalk- oder Baryterde, oder ſchwer zu desoxydirende Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd oder Eiſenoxyd, mit Kohle mengt und bis zum Rothglühen erhitzt. Es iſt faſt immer mit kohlenſ. Gas verunreiniget, welches durch Waſchen mit Kalkmilch oder einer Auflöſung von Ätzkali entfernt werden kann. Das Kohlenoxydgas iſt farblos; bei keinem Druck und keiner Temperatur flüſſig darzuſtellen und nur in geringer Menge mit Waſſer miſchbar. In atmoſphäriſcher Luft brennt

es mit einer blauen leckenden Flamme, welche auch wahrgenommen wird, wenn Holz und Kohlen zu brennen anfangen. Zum Einathmen und zur Unterhaltung des Brennens brennbarer Stoffe iſt es untauglich; mit atmoſphäriſcher Luft vermiſcht läßt es ſich zwar einathmen, bewirkt aber Schwindel, Übelbefinden und hinterläßt eine große Schwäche. Vermiſcht man es mit der Hälfte ſeines Volums Sauerſtoffgas und läßt dann den elektriſchen Funken durchſchlagen, ſo wird es zu 1 Volumen Kohlenſäure. In der Glühhitze wird es durch Kalium und Natrium zerſetzt und Kohle daraus abgeſchieden. Mit Chlor verbindet es ſich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes zu einer merkwürdigen Gasart, die erſtickend riecht und ſaure Eigenſchaften zeigt; ſie hat den Namen Phosgengas erhalten. Da ſich das Kohlenoxydgas jedesmal auch bildet, wenn zu ſtark glühenden Kohlen ein geringer Luftzutritt ſtatt findet, z. B. wenn man mit glühenden Kohlen gefüllte Töpfe in Zimmer ſtellt, ſo rührt das unangenehme Gefühl und das Kopfweh, wovon man in kurzer Zeit in ſolchen Zimmern befallen wird, von eingeathmeten Kohlenoxydgaſe her. Verſchieden vom Kohlenoxydgaſe iſt aber diejenige Subſtanz, welche ſich, wenn man die Klappe in dem Ofen zu früh verſchloſſen hat, aus dem nicht vollkommen in Kohle umgeänderten Holz, Torf oder anderen Feuerungsmaterialien entwickelt und ſo häufig Unglücksfälle veranlaßt; ſchon durch ihren intenſiven Geruch unterſcheidet ſich dieſe vom Kohlenoxydgaſe, welches nur ſehr ſchwach riecht. (Mitſcherlich Lehrb.)

Ammoniacum carbonicum. Carbonas ammoniacus. Alkali volatile. Sal alkali volatile. Kohlenſaures Ammoniak. Flüchtiges Alkali.

Das Ammoniak verbindet ſich mit der Kohlenſäure in 3 Verhältniſſen, a.) zu einfach kohlenſaurem, b.) zu 1½fachen kohlenſaurem und c.) zu doppelt oder 2fach kohlenſaurem Ammoniak. Nur das 1½fache kohlenſaure Salz iſt als Arzneimittel im Gebrauch. Daſſelbe bildet ſich bei der Fäulniß und der trockenen Deſtillation ſtickſtoffhaltiger organiſcher Körper. Zum pharmaceutiſchen Gebrauch wird es durch Zerſetzung des Salmiaks mit kohlenſaurer Kalkerde, ſeltner mit kohlenſaurem Kali dargeſtellt.

1.) Man vermenge 1 Theil gepulverten rohen Salmiaks mit 2 Th. ausgetrockneter ebenfalls gepulverter Kreide, fülle mit dem Gemenge eine Retorte mit 1½ Zoll weiter Mündung bis an den Hals an, und rüttle die Retorte ſo lange behutſam, bis ſich das Gemenge nicht mehr ſetzt. Jetzt füge man eine wohlanſchließende kleine Vorlage an, ſo daß der Retortenhals bis in die Mitte des Raums der Vorlage reiche, und verkütte alsdann die Fugen mit einem auf Leinwand geſtrichenen, aus weißem Bolus und Waſſer verfertigten, Teige. Um der durch die Wärme ausgedehnten Luft der Gefäße einen Ausgang zu geſtatten, iſt ein dünnes breit gedrücktes Glasröhrchen zwiſchen die Fugen der Retorte und der Vorlage mit einzukütten. Die Retorte wird im

Sandbade bis an den Hals mit Sand umſchüttet und hierauf die Sublimation mit gleichförmig ſchwachem Feuer begonnen, das man nach und nach bis zum Glühen der Kapelle verſtärkt. Die inneren Wände der Vorlage bedecken ſich mit einem weißen Salzanflug, welcher immer dicker wird, wobei auch gewöhnlich eine kleine Quantität Wäßrigkeit übergeht, welche von der dem Salmiak noch anhängenden Feuchtigkeit herrührt. Zur ſchnellern Verdichtung des dampfförmig übergehenden Ammoniaks iſt die Vorlage durch Umſchlagen naſſer Tücher möglichſt kalt zu halten, welches im Winter am beſten durch Umlegen der Vorlage mit Schnee erreicht werden kann. So lange noch Ammoniakdämpfe übergehen, bleibt die Vorlage merklich warm, weil die Dämpfe, ſo wie ſie ſich zu einem feſten Körper verdichten, ihre Wärme an dieſer abſetzen. Wenn daher zuletzt beim bis zum Glühen der Kapelle verſtärkten Feuer (welchen Feuersgrad man jedoch nicht eher anwenden darf, als bis aus der Menge des ſchon herüber gegangenen Salzes nur noch auf eine kleine Quantität zu ſchließen iſt, weil ſonſt die zu ſchnelle Entwickelung der Dämpfe die Gefäße zerſprengen könnte) die Vorlage nicht wärmer, ſondern kälter wird, ſo iſt dies ein Beweis, daß nunmehr die Arbeit beendigt iſt. Nach dem Erkalten des Apparats nehme man die Vorlage ab und bringe den Sublimat vorſichtig heraus, der ſogleich in gut verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Das Herausnehmen des Sublimats läßt ſich am beſten mit einem gekrümmten zugeſpitzten oder an der Spitze breit geſchlagenen Eiſendraht bewerkſtelligen. Man erwärmt nemlich zuerſt die Vorlage an einer Stelle über wenigen glühenden Kohlen; das Sublimat wird dadurch an dieſer Stelle zum Theil flüſſig, zum Theil wird der geringe, am ſtärkſten erwärmte Antheil gasförmig ausgedehnt und treibt die darüber liegende Schicht von den Wänden der Vorlage ab, ſo daß man ſie gar leicht mit dem Draht abſtoßen und ſo nach und nach das ganze Sublimat aus der Vorlage, ohne derſelben zu ſchaden, trennen kann. Iſt das Salz in einer dicken Rinde angehäuft, die ſich nicht leicht abſtoßen läßt, ſo trägt oft ein mehrtägiges Stehen der Vorlage an einem feuchten Ort dazu bei, daß es leicht herauszunehmen iſt. Beſitzt man eine gute feuerfeſte irdene Retorte, ſo iſt mit mehr Feuererſparniß die vorſtehende Arbeit darin zu unternehmen, weil man dieſe ins offene Reverberirfeuer legen darf.

2.) Man vermenge 2 Theile ſcharf ausgetrocknetes kohlenſaures Pottaſchenkali mit 1 Theil gepulverten rohen Salmiaks genau, ſchütte das Gemenge in eine Retorte und veranſtalte nach angefügter Vorlage die Sublimation auf die vorbeſchriebene Weiſe. Anfangs geht etwas Waſſer über; dann aber folgt das flüchtige Alkali und legt ſich an die Seitenwände der Vorlage an. Statt der Pottaſche läßt ſich auch das rohe zerfallene kohlenſ. Natrum mit Vortheil zur Darſtellung des kohlenſauren Ammoniaks anwenden. Gegenwärtig wird dieſes Salz fabrikmäßig im Großen bereitet. In England wendet man zur Bereitung deſſelben einen zum Theil aus Blei beſtehenden Apparat an, daher das von daher bezogene Salz bleihaltig iſt. Indeſſen dringt das Blei ſelten in das Salz ſelbſt hinein, ſondern zeigt ſich nur

als ein grauer Überzug, der ſchon durch vorſichtiges Abſchaben größtentheils ſich entfernen läßt. Ein dergleichen käufliches bleihaltiges kohlenſ. Ammoniak muß, ehe es zum Arzneigebrauch verwendet werden darf, durch eine neue Sublimation gereiniget werden.

Beim Erhitzen des Gemenges aus Salmiak und Kreide oder aus Salmiak und kohlenſ. Kali findet ein gegenſeitiger Austauſch der Beſtandtheile ſtatt. Das Calcium der Kreide oder das Kalium des kohlenſ. Kali zieht das Chlor des Salmiaks an und entläßt dafür ſeinen Sauerſtoff und Kohlenſäure an das vom Chlor verlaſſene Ammonium, wodurch Chlorcalcium oder Chlorkalium, und kohlenſaures Ammoniak und Waſſer gebildet werden. Der Waſſerſtoff, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, iſt genau hinreichend, um den Antheil Kalk zu Calcium oder das Kali zu Kalium zu reduziren, welcher zur Neutraliſirung desjenigen Antheils Chlor, womit das Ammonium verbunden war, erforderlich iſt. Bei dieſem Proceß ſublimirt aber nicht, wie nach den Verhältniſſen der vorhandenen Kohlenſäure und des Ammoniaks erwartet werden ſollte, neutrales kohlenſaures Ammoniak, ſondern anderthalb kohlenſaures Salz. Der Grund dieſer Erſcheinung liegt darin, daß ſich erſteres, das neutrale Salz, nur dann bildet, wenn trocknes kohlenſaures Gas mit trocknem Ammoniakgaſe zuſammengebracht wird, jedesmal aber, wenn dieſe Gaſe feucht ſind, entweder $1\frac{1}{2}$, oder doppelt kohlenſaures Ammoniak entſteht. Da nun im vorliegenden Fall gleichzeitig Waſſer mit gebildet wird, ſo vereinigen ſich beide auftretende Gaſe, das kohlenſaure Gas und Ammoniakgas zu dem erwähnten $1\frac{1}{2}$ kohlenſ. Ammoniak; das überſchüſſige Ammoniak hingegen entweicht zum Theil gasförmig, zum Theil wird es durch das vorhandene Waſſer zurückgehalten.

Das officinelle kohlenſaure Ammoniak legt ſich bei ſeiner Gewinnung anfänglich in ſchneeartigen weißen Flocken, bald in zuſammengehäuften glänzenden Blättchen an; ſo wie aber die Temperatur der Vorlage zunimmt, verſchmelzen ſich dieſe Anflüge nach und nach zu einer immer dicker werdenden Rinde, die öfters bis zu zolldicken, weißen, durchſcheinenden Broden anwächſt, die im Innern ein ſtrahliges Gewebe zeigen. Es kryſtalliſirt aus der mit kochendem Waſſer bereiteten Löſung deſſelben in der Kälte in unbeſtimmter Form, bald undeutlich 8ſeitig, bald in kleinen Säulen. An der Luft verliert es die anfängliche Durchſcheinbarkeit, zeigt in kalter Temperatur einen nur ſchwachen, in wärmerer aber ſtärkern, dem Ätzammoniak ähnlichen, aber an Heftigkeit nicht beikommenden Geruch, und einen brennend ſtechenden Geſchmack. In mittlerer Temperatur iſt es in 3 Theilen kalten Waſſers völlig farblos und mit merklicher Kälte-Hervorbringung auflöslich. Die Auflöſung reagirt auf die gefärbten Papiere alkaliſch. In Alkohol iſt es unauflöslich; verſetzt man daher ſeine wäßrige Auflöſung mit einer hinreichenden Menge Alkohol, ſo fällt das kohlenſ. Ammoniak in kleinen Kryſtallen daraus nieder. Dieſer Niederſchlag war ſonſt unter dem Namen Offa Helmontii gebräuchlich, und ſein Erfinder Helmont ſchrieb ihm große Heilkräfte zu. Die Auflöſung

des kohlenſ. Amm. ſchlägt Kalk=, Baryt= und Strontianwaſſer und die Auflöſungen dieſer Erden in Säuren zu kohlenſ. Erden nieder, ſo wie ſie auch die in Säuren aufgelöſten Metalle als Oxyd fällt, ingleichen ſeine Kohlenſäure an die fixen ätzenden und einfach kohlenſauren Alkalien abgiebt, wenn es über dieſelben abdeſtillirt wird. Fette und ätheriſche Öle, Äther und Naphten löſen es nicht auf, und ſeine geſättigte wäßrige Auflöſung giebt mit erſtern nur eine unvollkommene ſeifenartige Miſchung oder Liniment. Es verbindet ſich unter ſtarkem Aufbrauſen und Kälteerzeugung, ohne die mindeſte Trübung mit Säuren und löſt Kupferoxyd, ſelbſt metalliſches Kupfer, mit himmelblauer Farbe auf, unter Zutritt der Luft. Wird es mit Salpeter erhitzt, ſo entſteht Verpuffung. Hält man einen mit Salzſäure angefeuchteten Stöpſel darüber, ſo entſtehen weiße Dämpfe um ihn herum. Wird es in nicht gut verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt, ſo verflüchtigt ſich ein Theil Ammoniak, und es bleibt Bicarbonat zurück. Das im Handel vorkommende Salz bildet gemeiniglich harte weiße Maſſen, iſt jedoch mit mehr oder weniger Bicarbonat vermengt, je nach den verſchiedenen Umſtänden ſeiner Bereitung, Verſendung und Aufbewahrung. Dem aus England kommenden Salz, das ſich vorzüglich durch eine große Feſtigkeit auszeichnet, wird dieſe Beſchaffenheit dadurch ertheilt, daß man das lockere Sublimat mit geſättigtem kohlenſaurem Waſſer anfeuchtet, nachdem man es vorher in ſtarke weitmündige Flaſchen geſchüttet hat, es nach einigen Minuten mit einer Mörſerkeule feſter eindrückt, die Flaſchen ganz anfüllt, noch einige Zeit leicht bedeckt im Keller ſtehen läßt, ſie verſtopft, verſchließt und zur Verſendung bereit hält. Ein ſolches kohlenſ. Ammoniak muß dann immer einen Antheil Bicarbonat enthalten. Nach Ure enthält das Carbonat des Handels in 100 Theilen 30,5 Ammoniak, 54,5 Kohlenſäure und 15 Waſſer. Es unterſcheidet ſich von dem einfachen Carbonat dadurch, daß es die Kalkſalze unter Entwicklung von Kohlenſäuregas niederſchlägt, während es durch ſeine lebhafte alkaliſche Reaction gegen Curcuma, geröthetes Lakmus ꝛc. ſeine Verſchiedenheit vom Bicarbonate beurkundet. Eine geſättigte Auflöſung des officinellen kohlenſ. Ammoniaks iſt unter dem Namen **Liquor Ammonii carbonici, Spiritus sal. ammoniaci aquos.** officinell. Zur Darſtellung derſelben wird entweder ein Theil kohlenſ. Amm. in 5 Theilen Waſſer aufgelöſt oder von einem Gemenge aus 1 Pfund Salmiak, 2 Pfund Pottaſche und 6 Pf. Waſſer aus einer Retorte 5 Pf. in die Vorlage abgezogen. Bei letzterem Verfahren ſublimirt ſich ein Theil feſtes Salz, welches von der Flüſſigkeit abgeſondert und als ſolches verbraucht werden kann.

Das kohlenſaure Ammoniak muß ſchön weiß und trocken ſeyn, ſtark ammoniakaliſch riechen, ſich in der Wärme leicht und vollſtändig verflüchtigen und, mit verdünnter Salpeterſäure geſättigt, eine Flüſſigkeit geben, welche weder von Silberſalpeter noch von Barytſalzen oder Schwefelwaſſerſtoff und Blutlaugenſalz gefällt wird. Eine geringe Menge von Salmiak nimmt indeſſen das Ammoniak wohl immer mit herüber, ſo daß ſeine Auflöſung durch Silberſalpeter eine geringe Trübung erleiden wird.

Das einfach kohlenſaure Ammoniak entſteht nur dann, wenn trocknes kohlenſaures Gas mit trocknem Ammoniakgaſe zuſammen kommt. In dem Augenblicke der Berührung verdichten ſich beide Gasarten in dem Verhältniſſe von 1:2 dem Volumen nach zu einer kryſtalliniſchen Salzmaſſe; und iſt das kohlenſaure Gas im Überſchuſſe vorhanden, ſo bleibt daſſelbe im freien unveränderten Zuſtande zurück. Sind aber dieſe Gaſe feucht, ſo wird entweder 1½ = oder 2fach kohlenſaures Ammoniak gebildet.

Doppelt oder zweifach kohlenſaures Ammoniak läßt ſich darſtellen durch Schütteln der Auflöſung des officinellen Salzes in einer mit Kohlenſäure gefüllten Flaſche oder durch Hineinleiten von Kohlenſäure in dieſe Auflöſung. Es bildet ſich auch, wenn das 1½ kohlenſaure Ammoniak einige Zeit in unvollkommen verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt wird, wobei ein Theil Ammoniak verdunſtet und das entſtandene 2fache kohlenſaure Salz im Rückſtande bleibt. Es löſt ſich in 8 Thl. kalten W. auf und kann zum Kryſtalliſiren gebracht werden, wenn man es in einer verkorkten Flaſche mit weniger Waſſer, als zu deſſen kalter Auflöſung erforderlich iſt, erwärmt. Es löſt ſich dann auf und kryſtalliſirt beim Erkalten in kleinen unregelmäßig 6ſeitigen Säulen, mit 2 Flächen zugeſchärft. Es iſt geruchlos, von ſchwachem, nicht alkaliſchen Geſchmack, doch auf Veilchenſaft noch alkaliſch reagirend. Erhitzt man die wäſſerige Auflöſung, ſo entweicht ein Theil Kohlenſäure, und das Salz iſt jetzt in 1½ kohlenſaures zurückgeführt. Es beſteht aus 1 At. Ammoniak, 2 At. Kohlenſäure und 2 At. Waſſer.

Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum. Carbonas ammoniacus pyro-oleosus. Sal cornu cervi. Brenzlichöliges kohlenſaures Ammoniak. Hirſchhornſalz.

Die ſtickſtoffhaltigen organiſchen Stoffe geben, wenn ſie einer trocknen Deſtillation unterworfen werden, neben andern Produkten kohlenſaures Ammoniak, das aber mit dem zugleich ſich bildenden empyreumatiſchen Öl imprägnirt iſt. Ehemals gewann man dieſes Salz nur aus dem Hirſchhorn, daher es den Namen Hirſchhornſalz bis jetzt behalten hat. Jetzt wendet man zu deſſen Darſtellung auch andere feſte thieriſche Theile an, als Hufe von Pferden, Kühen, Schafen, desgleichen Hörner, Knochen u. ſ. w., die vorhero möglichſt vom Fett gereiniget ſind. Das Hirſchhorn behält aber in ſo fern den Vorzug, da die andern thieriſchen Stoffe nicht ganz von anhängendem Fette befreit werden können und ein Salz liefern, welches immer etwas brenzliche Fettſäure (Berthollet's zooniſche Säure) enthält. Man unternimmt die Deſtillation am vortheilhafteſten aus einer eiſernen tubulirten Retorte, welche man bis zum 4ten Theil mit kleinen Stücken von Hirſchhorn oder Knochen ꝛc. anfüllt, und hierauf den Tubulus mit einem aus Sand und Bolus verfertigten Teige luftdicht verſtreicht. Man mauert die Retorte in einen

Reverberiofen und verbindet ihren Hals luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, deren Tubulus mit einer 2ſchenkeligen Gasleitungsröhre verſehen ſeyn muß, durch welche die während der Deſtillation erzeugten Gasarten entweichen können. Den äußern Schenkel der Gasleitungsröhre leite man in ein Gefäß, welches etwas Waſſer enthält, um die darin übergehenden ammoniakaliſchen Dämpfe zu verdichten, und beginne dann die Deſtillation. Man gebe nun im Anfange ſehr mäßiges Feuer und verſtärke daſſelbe nur nach und nach, bis die Vorlage warm wird. Es geht gleich anfangs etwas Waſſer über, und in der Vorlage erſcheint ein weißer Salzanflug, welcher bei ſeiner Vermehrung, immer mehr ins gelbe oder gelbbräunliche fällt. Zugleich deſtillirt auch ein hellgelbes empyrevmatiſches Öl über, das immer dicker, zäher und pechartiger wird, und die fortwährend erſcheinende wäßrige Flüſſigkeit von gelblichbrauner Farbe hält kohlenſ. Ammoniak aufgelöſt. Es entbinden ſich Gasarten, die viel Öl mit ſich führen und deshalb einen ſehr unangenehmen Geruch verbreiten. Werden die Gaſe durch Waſſer geleitet, ſo verdichtet ſich das Öl und auch etwas durch dieſe in Dampfform mit verflüchtigtes Salz. Man unterhält das Feuer bei dieſem Hitzgrade, verſtärkt es aber, wenn die Vorlage anfängt kälter zu werden, zuletzt bis zum Glühen der Retorte, damit ſo lange fortfahrend, bis die von neuem erwärmte Vorlage bei dieſem Feuerungsgrade ſich wieder abkühlt. Jetzt iſt die Deſtillation als beendigt anzuſehen. Der Apparat iſt jedoch erſt nach dem Erkalten zu öffnen, da ſonſt die in der Retorte verbliebene thieriſche Kohle ſogleich von ihrer Schwärze verliert und auf der Oberfläche weiß wird. In der Vorlage findet ſich nun a.) das mit brenzlichem Öl verunreinigte Salz, das Hirſchhornſalz, welches ſich als eine trockne bräunliche Salzmaſſe an den Seiten und im obern Theil der Vorlage angelegt hat. b.) Eine wäſſerige Flüſſigkeit, welche aus brenzlich-öligem Ammoniak, etwas Cyanammonium und Waſſer beſteht und unter dem Namen Hirſchhorngeiſt (Spiritus cornu cervi) bekannt iſt; und b.) ein ſtinkendes brenzliches Öl, Hirſchhornöl (Oleum cornu cervi) genannt.

Das Hirſchhornſalz enthält noch viel empyreumatiſches Öl beigemengt und muß daher von ſeinem Gebrauch als Arzneimittel durch eine nochmalige Sublimation gereiniget werden. Man vermenge es daher mit dem Doppelten ſeines Gewichts von trocknem weißem Bolus und ſublimire es aus einer Retorte mit Vorlage, welche letztere im Verhältniß zur Menge des zu rektifizirenden Salzes nicht zu groß ſeyn darf, weil ſich dieſes ſonſt nicht compakt genug anlegt und nur in ſehr dünnen Lagen die ganze innere Fläche der Vorlage bedeckt. Der Bolus ſaugt das brenzliche Öl gleich einem Schwamme ein, ſo daß das Hirſchhornſalz, nur mit dem ätheriſchen Theil des Öls verbunden, ſich ſublimirt. Statt über Bolus kann auch das Salz über Kohlen oder Kreide ſublimiret werden; allein der Bolus hat vor dieſen Subſtanzen den Vorzug. Das gereinigte Salz muß in einem gut verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt werden.

Eine künſtliche Bereitung des Hirſchhornſalzes, die auf die Weiſe geſchieht, daß 32 Theile reines kohlenſaures Ammoniak mit 1 Th. ätheriſchem Thieröl genau vermengt und das Gemenge ſublimirt wird, iſt nicht zu empfehlen, da dieſes Kunſtprodukt das natürliche Hirſchhornſalz nicht erſetzen kann. Das gereinigte brenzlichölige kohlenſaure Ammoniak muß trocken ſeyn, weißlich, aber nicht ſchneeweiß ausſehen, einen ammoniakaliſchen, zugleich dem ätheriſchen Thieröl ähnlichen, durchdringenden Geruch beſitzen, ſich im Waſſer auflöſen, ſich in der Wärme vollkommen verflüchtigen und gegen Reagentien ein dem reinen kohlenſauren Ammoniak ähnliches Verhalten zeigen. Durch Oxydation des mit ihm verbundenen ätheriſchen Thieröls nimmt es mit der Zeit eine bräunlich gelbe Farbe an.

Die wäßrige Flüſſigkeit (der Hirſchhorngeiſt), die man durch ein mit Waſſer genäßtes Filter von Druckpapier von dem Öl getrennt hat, wird nochmals der Deſtillation unterworfen, bis die Hälfte derſelben übergegangen iſt, und das Deſtillat unter dem Namen rektifizirter Hirſchhorngeiſt (**Spiritus cornu cervi rectificatus, Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi**) aufbewahrt. Derſelbe iſt eine klare weingelbe Flüſſigkeit, die den ſtarken Geruch und Geſchmack des Hirſchhornſalzes beſitzt, mit der Zeit aber ſich gleich dem trocknen Hirſchhornſalz etwas bräunlich färbt.

Der rectifizirte Hirſchhorngeiſt beſteht blos aus einer Auflöſung des kohlenſauren Ammoniaks in Verbindung mit ätheriſchem Thieröl, indem das Cyanammonium mit dem brandigen Öl im Rückſtand bleibt. Bei gehöriger Stärke beſitzt er ein ſp. G. von 1,050 — 1,060; 8 Theile deſſelben ſättigen 9 Theile der officinellen verdünnten Schwefelſäure. Hineingeſchüttetes Hirſchhornſalz muß unaufgelöſt darin liegen bleiben, und auf zugeſchütteten Alkohol muß ſich kohlenſaures Ammoniak ausſcheiden. In der Wärme verflüchtiget ſich der Hirſchhorngeiſt ohne Rückſtand oder hinterläßt doch nur eine unbedeutende Spur Kohle.

Das brandige Thieröl (**Oleum cornu cervi**) wird unter den brenzlichen Ölen eine beſondere Stelle finden.

Die thieriſchen Stoffe, gleich den Pflanzenſtoffen aus Waſſer-, Kohlen- und Sauerſtoff beſtehend, unterſcheiden im Allgemeinen ſich von dieſen darin, daß ſie nicht allein weniger Kohlenſtoff und Sauerſtoff, ſondern außer jenen 3 Grundſtoffen auch Stickſtoff enthalten. Nur einige wenige, wie Fett, Milchzucker, gewiſſe Inſecten, ſind ſtickſtofffrei und zeigen eine den vegetabiliſchen Stoffen ähnliche Miſchung. Auch macht der Phosphor faſt immer einen Beſtandtheil der Thierſtoffe aus, nicht ſo häufig der Schwefel. Die feſten Stoffe z. B. Knochen, Horn ꝛc. enthalten beſonders noch phosphorſaure und kohlenſaure Kalkerde. Wird nun ein dergleichen thieriſcher Stoff der trockenen Deſtillation unterworfen, ſo treten die vorerwähnten Elemente desſelben in Folge der durch die Wärme abgeänderten Affinität in anderen Verhältniſſen zuſammen, und es werden dadurch die verſchiedenen hierbei zum Vorſchein kommenden Producte gebildet. Dieſe beſtehen außer dem kohlenſauren Ammoniak, Öl und Waſſer in den beiden Gaſen des Kohlenwaſſerſtoffs und in etwas

Blauſäure, die mit Ammoniak verbunden ſich im rohen Hirſchhorngeiſt findet. Da den meiſten Subſtanzen etwas Fett anhängt, von dem ſie nicht ganz gereiniget werden können, ſo geben ſie bei der trockenen Deſtillation auch etwas flüchtige Fettſäure (Berthollets zooniſche Säure), mit welcher dann das Ammoniak verunreiniget iſt. Das Hirſchhorn dagegen iſt ganz vom Fett frei und daher zur Darſtellung des kohlenſauren Ammoniaks vorzuziehen. Weiche thieriſche Subſtanzen, z. B. geronnenes Blut, Muskeln u. ſ. w. blähen ſich bei der Erhitzung ſehr auf, ſteigen oft über, oder zerſprengen die Gefäße. Diejenigen Pflanzenſtoffe, welche in ihrer Miſchung Stickſtoff enthalten, geben zwar auch Ammoniak bei der trockenen Deſtillation; allein da die Menge deſſelben gewöhnlich nicht von großer Bedeutung iſt, ſo wird es zugleich von der mitübergehenden Eſſigſäure aufgelöſt. Der Rückſtand in der Retorte beſteht, nachdem alle flüchtigen Produkte entfernt ſind, aus einer ſtickſtoffhaltigen Kohle, die, aus feſten thieriſchen Stoffen herſtammend, auch kohlen- und phosphorſaure Kalkerde enthält.

Da das kohlenſaure Ammoniak ſich auch bei der Fäulniß thieriſcher Stoffe oft in bedeutender Menge erzeugt, ſo gewinnt man es ſehr häufig aus gefaultem Urin und bedient ſich deſſelben vorzüglich zur Bereitung des Salmiaks. An der Luft und in der Wärme tritt die Fäulniß des Urins ſchnell ein; und ſo bald nun der Geruch des Ammoniaks erſcheint, wird derſelbe aus einer Blaſe abdeſtillirt. Das erhaltene Deſtillat iſt eine trübe, mit kohlenſaurem Ammoniak angefüllte Flüſſigkeit, die früher als Uringeiſt (Spiritus urinae) den Arzneiſchatz bereicherte.

Die Fäulniß iſt die letzte Art der von ſelbſt erfolgenden Entmiſchung der organiſchen Weſen, die ſich mit der Zerſtreuung aller flüchtigen Theile endigt. Man hat dieſelbe auch als eine Fortſetzung der erſten Arten von Gährungen angeſehen und ſie mit dem Namen der fauligen Gährung bezeichnet. Viele Subſtanzen des Pflanzen- und Thierreichs aber gehen in Fäulniß über, ohne daß man von den erſtern Arten der Gährung etwas bei ihnen wahrnehmen kann. Der Fäulniß ſind zwar alle organiſche Weſen unterworfen; allein mehrere einfache organiſche Verbindungen ſind im reinen Zuſtande derſelben gar nicht oder nicht ſo leicht ausgeſetzt, wie z. B. Harze, Öle, Alkohol, Gerbeſtoff u. a. m.; die meiſten derſelben gehen aber in genauer Verbindung der übrigen, zur Fäulniß geſchickten, Materien in die Fäulniß und völlige Entmiſchung über. Die thieriſchen ſtickſtoffhaltigen Körper ſind vorzugsweiſe zur Fäulniß geeignet. Zu den Bedingungen, unter welchen die Fäulniß erfolgt, gehören 1.) ein beſtimmter Grad Wärme; 2.) eine gewiſſe Menge Feuchtigkeit; 3.) Gegenwart der atmoſphäriſchen Luft. Zwar erfolgt die Fäulniß auch bei Ausſchluß der Luft; allein ſie geht dann viel langſamer von ſtatten, und die Erſcheinungen ſind dabei auch verſchieden.

Überhaupt iſt die Fäulniß nach Beſchaffenheit der ihr unterliegenden Körper ſowohl den Erſcheinungen als Producten nach verſchieden, ſo daß ſich minder leicht etwas Allgemeines über ſie, als über die andern Arten der Gährung, ausſagen läßt. Bisweilen wird die bei Zutritt von wenig W.

langſam und mit modrigem Geruch erfolgende Verweſung von der bei reichlicher Gegenwart von Waſſer ſchneller und mit größerem Geſtank ſich einſtellenden ſtinkenden Fäulniß unterſchieden. Im allgemeinen verliert ein Körper, der zu faulen anfängt, ſeine natürliche Farbe und Elaſtizität. Es ſchmilzt eine ſeröſe Feuchtigkeit aus, deren Farbe ſich ſchnell verändert, und zugleich entwickeln ſich ſtinkende waſſerſtoffhaltige Gasarten. Die Organiſation wird zerſtört, das Volumen des faulenden Körpers, welches im Anfange zunahm, nimmt beträchtlich ab, und der Geruch wird mehr ammoniakaliſch. Es geht nun alles in dieſer Wirkung allmählich fort, bis alle flüchtigen Verbindungen entwichen ſind, und ein erdiger ſchmutziger Stoff zurückbleibt. Dieſes iſt der Gang der Fäulniß bei thieriſchen ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen im Allgemeinen. Sind es thieriſche Flüſſigkeiten, welche faulen, ſo trüben ſie ſich beim Anfange dieſes Proceſſes, und Flocken ſchwimmen in denſelben umher. Im übrigen bemerkt man dieſelben Erſcheinungen, welche bei den faulenden weichen Theilen ſtatt haben. Während ein Körper in der Luft fault, wird allmählich der Sauerſtoff derſelben verzehrt. Als Produkte dieſer Fäulniß erſcheinen Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoffgas, Schwefelwaſſerſtoffgas, Ammoniak, Salpeterſäure und Blauſäure. Dieſe Produkte ändern ſich aber nach Beſchaffenheit der Körper und nach Beſchaffenheit der Bedingungen, unter welchen die Fäulniß ſtatt findet. Die Kohlenſäure wird theils durch Zerſetzung des Waſſers, deſſen Sauerſtoff ſich mit dem Kohlenſtoff des thieriſchen Körpers verbindet, theils durch den Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft erzeugt. Sie entweicht nur im Anfange der Fäulniß und wird ſpäter von dem ſich bildenden Ammoniak aufgenommen. Der Waſſerſtoff des zerſetzten Waſſers und derjenige des faulenden Körpers entweichen gasförmig, ſich mit dem Kohlenſtoff, Schwefel und Phosphor zu den erwähnten Gasarten verbindend. Der größte Theil des Waſſerſtoffs verbindet ſich aber mit Stickſtoff zu Ammoniak, welche Verbindung in dem Augenblick erfolgt, wenn beide Beſtandtheile ſich gasförmig entwickeln. Von dem Phosphorwaſſerſtoffgas ſcheinen die Irrlichter, die man an Orten, wo ſich faulende Körper befinden, bemerkt, herzurühren; es ſcheint auch eine ſchwache Entwickelung deſſelben bei einigen Subſtanzen, vorzüglich bei manchen Seefiſchen, ſchon vor dem eigentlichen Anfang der Fäulniß ſtatt zu haben, wie man an dem ſchwachen Leuchten derſelben im Dunkeln vermuthen kann. Wahrſcheinlich entwickelt ſich daſſelbe Gas auch unter beſondern Umſtänden zuweilen aus dem lebenden menſchlichen Körper und iſt Urſache der Selbſtverbrennungen. Der eigentlich faulige Geruch, der in ſeinem höchſten Grade ſo äußerſt unerträglich und der menſchlichen Natur ſo durchaus zuwider iſt, rührt wahrſcheinlich von einer eigenen noch nicht erkannten Gasart her; vielleicht iſt auch dieſes ſtinkende Effluvium ein thieriſches mit Phosphorwaſſerſtoffgas verbundenes Öl. Durch daſſelbe wird auch das Aufſchwellen und Platzen des Unterleibs der Leichen bewirkt, und es entwickelt ſich vorzüglich ſchnell bei Gewittern. Schwefel in Subſtanz findet ſich zuweilen an Orten, wo Körper faulen. Salpeterſäure iſt kein beſtändiges Produkt der Fäulniß; es ſcheint, daß ſie ſich aus

dem Stickſtoff des faulenden Körpers und dem Sauerſtoff der Luft erzeugt. Zuweilen entweicht der Stickſtoff im iſolirten Zuſtande, oder er veranlaßt die Bildung der Blauſäure. Fault der Körper in einem verſchloſſenen Gefäße, ſo geht Alles viel langſamer, und man bemerkt faſt keinen andern Geruch als einen ſtechenden alkaliſchen. So vergehen beim Einſcharren der Leichen oft viele Jahre, ehe dieſe ganz durch die Fäulniß aufgelöſt ſind. Alle die Subſtanzen, welche viel Stickſtoff und Phosphor in ihrer Miſchung enthalten, gehen leichter in die Fäulniß über, als andere. Eine merkwürdige Verwandlung der weichen Theile in eine fettähnliche Subſtanz (Fettwachs) beobachtete **Fourcroy** zuerſt in den Gemeingrüften auf dem Kirchhofe „des Innocens“ zu Paris. Dieſelbe Veränderung erleiden auch thieriſche Stoffe, wenn ſie unter Waſſer aufbewahrt werden, welches ſich ſtets erneuert, oder wenn man thieriſche Stoffe mit Salpeterſäure behandelt. Die ſogenannten fäulnißwidrigen Subſtanzen ſind ſolche, welche die Bedingungen, die zur Fäulniß nothwendig ſind, entfernen. So ſchützt das Austrocknen vor Fäulniß, weil das nöthige Waſſer entzogen wird. Der Froſt ſchützt dadurch, daß er das W. concret macht und zugleich die nöthige Wärme entzieht. Der Alkohol, das Räuchern, Einſalzen, die adſtringirenden Stoffe u. a. m. halten die Fäulniß dadurch ab, daß ſie einigen Bedingungen zur Fäulniß entgegen ſtreben. Vollkommen trockene organiſche Verbindungen zerſetzen ſich bei gewöhnlicher Temperatur wahrſcheinlich in Jahrtauſenden nicht. Die vegetabiliſchen Subſtanzen verhalten ſich in ihrer Fäulniß ſehr verſchieden von den animaliſchen, und auch nach der Stärke und Beſchaffenheit finden zwiſchen beiden wieder Verſchiedenheiten ſtatt. Diejenigen, welche Kleber und Eiweißſtoff enthalten, faulen unter ähnlichen Erſcheinungen, als die thieriſchen Stoffe. Aus mehreren Zwiebelgewächſen entwickelt ſich auch ſchwefelhaltiges und aus Schwämmen phosphorhaltiges Waſſerſtoffgas. Die im Innern der Erde verſchütteten Waldungen gaben zur Entſtehung des foſſilen Holzes, der Steinkohlen u. ſ. w. Veranlaſſung, indem ſie durch eine unterdrückte Fäulniß in dieſen Zuſtand verſetzt wurden. Eine merkwürdige Erſcheinung, die das Holz unter gewiſſen Umſtänden bei dieſer Zerſetzung darbietet, iſt das Leuchten deſſelben. Feuchtigkeit, Abweſenheit des Lichtes und der freien Luft ſcheinen die Hauptbedingungen zu ſeyn, unter welchen daſſelbe hervorgebracht wird. Wenn vegetabiliſche Körper durch die Einwirkung einer eingeſchloſſenen Luft und einer geringen Menge Feuchtigkeit zerſetzt werden, ſo nennt man dieſe Veränderung, welche mit einem eigenthümlichen unangenehmen Geruch verbunden iſt, das Vermodern.

Der Rückſtand verweſter und verfaulter Pflanzen und Thiere iſt eine ſchwarze, mehr oder weniger trockne Subſtanz, die allmählich zu Pulver zerfällt. Er führt den Namen Moder, Humus und beträgt nur wenig von der vorigen Maſſe der Körper, woraus er entſtand. Sein Hauptbeſtandtheil iſt der Kohlenſtoff; er enthält aber auch noch Sauer-, Waſſer- und Stickſtoff. Um den Moder rein zu erhalten, zieht man vermodertes Holz oder Humus mit kohlenſaurem Kali und Waſſer aus, filtrirt und präzipitirt durch eine

Säure. Er beſitzt ſaure Eigenſchaften und bildet ſich auch bei Einwirkung von Luft und Waſſer auf viele Pflanzenextracte. Der ſogenannte oxydirte Extractivſtoff gehört hieher. Der Humus erleidet mit Hülfe der Feuchtigkeit noch eine weitere Veränderung und wird zu demjenigen, was man Dammerde, Ackererde nennt. Dieſe iſt gewiſſermaſſen eine auf dem naſſen Wege entſtandene Kohle, daher auch ihre dunkelbraune Farbe, die im feuchten Zuſtande faſt ſchwarz erſcheint. Sie enthält jedoch noch weit mehr Waſſerſtoff, als die auf dem trocknen Wege entſtandene, desgleichen Sauerſtoff und Stickſtoff; denn ſie giebt in der trocknen Deſtillation Kohlenwaſſerſtoffgas, Kohlenſäuregas und eine wäßrige, mit Ammoniak verbundene brenzliche Säure. Der Boden der Gärten, Äcker, Wieſen ꝛc. iſt ein Gemenge aus Dammerde und eigentlichen Erden, Kalk-, Thon-, Kieſelerde ꝛc. in verſchiedenen Verhältniſſen.

Kali carbonicum. Carbonas kalicus. Sal tartari. Alkali vegetabile. Kohlenſaures Kali. Weinſteinſalz. Pflanzenalkali.

Das kohlenſaure Kali iſt in der Aſche der verbrannten Gewächſe mit Ausnahme derjenigen, die am Meeresufer wachſen, enthalten, erzeugt ſich beim Verbrennen des Weinſteins, ſo wie beim Verpuffen des Salpeters mit Kohle, und kann auch durch Glühen des ſchwefelſauren Kali mit Kohle, Eiſen und kohlenſ. Kalk erhalten werden. Es wird im Großen durchs Auslaugen der Holzaſche mit kaltem oder warmem Waſſer und durch Abdunſtung der durch Stroh geſeihten klaren Lauge bis zur Trockne dargeſtellt. Es führt im Handel den Namen rohe Pottaſche. Sehr reichhaltig an Kali iſt die Aſche der Farrenkräuter und Tabaksſtengel. Die rohe Pottaſche iſt noch mit färbenden und öligen Theilen verbunden, die ihr eine ſchwarze Farbe ertheilen; zur Zerſtörung derſelben wird ſie in einem eigenen Ofen kalzinirt, d. h. unter öfterm Umrühren ſo lange in gelinder Rothglühhitze erhalten, bis ſie eine weißliche Farbe angenommen hat. Sie heißt jetzt kalzinirte Pottaſche (Cineres clavellati). Gute Pottaſche ſieht weiß mit bläulichen Flecken (vom Braunſtein) vermiſcht aus, wird bald an der Luft feucht, enthält aber noch an 10 Procent ſchwefelſaures Kali, etwa 1 Procent ſalzſaures Kali, Kieſelerde, Eiſen und Mangonoxyd, wie auch Kohlenſtückchen, Sand, Steinchen ꝛc., weshalb ſie ſich in Waſſer nicht ganz auflöſt, ſondern beim Behandeln mit kaltem Waſſer ⅕ oder ¼ Rückſtand läßt. Öfters wird ſie bei der Calcination mit Kieſelerde verfälſcht, um ihr Gewicht zu vermehren. Dieſe Beimiſchung wird entdeckt, wenn ihre Auflöſung mit Salzſäure verſetzt einen gallertartigen Niederſchlag gibt, da unverfälſchte Pottaſche ſich hierbei nur wenig trüben darf. Ihr Geſchmack iſt eigenthümlich brennend alkaliſch, und je mehr ihre Auflöſung Säure zur Neutraliſation erfordert, um ſo beſſer iſt ſie, d. h. deſto größer iſt ihr Gehalt an kohlenſ. Kali.

Es kommt auch im Handel ein kohlenſaures Kali vor, das aus der Aſche der verbrannten Weintreſtern, den Überreſten der Weinbeeren, aus denen der

Saft gepreßt worden, oder durch das Einäſchern der Weinhefe gewonnen wurde. Es iſt reiner, als die gewöhnliche Pottaſche, und faſt ganz im Waſſer auflöslich.

Zum pharmaceutiſchen Gebrauch bereitet man das kohlenſaure Kali: a.) Aus Pottaſche. 1.) Dieſe wird mit ¾ ihres Gewichtes kalten Waſſers übergoſſen, unter öfterem Umrühren ſtehen gelaſſen, bis ſich nichts mehr löſt, dann die klar filtrirte Flüſſigkeit in einem blanken eiſernen Keſſel unter fleißigem Umrühren zur ſtaubigen Trockne verdunſtet. 2.) Man übergieße in einem ſteinernen Topfe 1 Theil Pottaſche mit der doppelten Menge kochenden W., laſſe das Ganze unter öfterem Umrühren bis zum Zerfallen der Pottaſche ſtehen, filtrire dann die Flüſſigkeit durch einen leinenen Spitzbeutel und verdampfe dieſelbe ſo weit, bis auf ihrer Oberfläche ein Salzhäutchen erſcheint, worauf man ſie einige Tage ruhig an einem kalten Ort ſtehen läßt. Es werden während dieſer Zeit die kryſtalliſirbaren Salze der Pottaſche ſich abgeſchieden haben; man gieße oder filtrire nun die Lauge hell ab und bringe ſie durchs Abdampfen zur Trockne. Das trockne Salz iſt gereinigtes kohlenſaures Kali; um es aber möglichſt von andern noch dabei befindlichen Salzen zu befreien, iſt daſſelbe nach dem Erkalten nochmals mit ſeinem gleichen Gewicht Waſſers zu übergießen, die Auflöſung zu filtriren und zur Trockne zu bringen. Das kohlenſaure Kali muß noch warm in vorher erwärmte luftdicht zu verſchließende Gläſer gebracht werden. Weniger rein wird es erhalten, wenn man 1 Theil Pottaſche in 3 Thl. ſiedend heißen Waſſers auflöſt, die klar abgeſeihte Lauge etwa bis zur Hälfte abdampft, einige Monate ſtehen läßt, ſie dann von den ausgeſchiedenen Salzen abfiltrirt und verdunſtet.

Die hier beſchriebene Darſtellung des kohlenſ. Kali aus der Pottaſche gründet ſich darauf, daß das kohlenſ. Kali leichter, als die andern der Pottaſche beigemengten Salze, in Waſſer auflöslich iſt. Es löſt ſich daher ſchon in wenig kaltem W. auf, und aus der heiß bereiteten Auflöſung der Pottaſche ſcheiden ſich beim Erkalten die kryſtalliſirbaren Salze größtentheils aus, während das kohlenſ. Kali gelöſt bleibt. Wird dann daſſelbe, wenn es zur Trockne gebracht worden, nochmals mit wenig kaltem W. übergoſſen, ſo erhält man eine Auflöſung, die nur noch Spuren von andern Salzen enthält, und das jetzt wieder im feſten Zuſtande gebrachte kohlenſ. Kali iſt möglichſt rein. Eine ſehr mit Kieſelerde verunreinigte Pottaſche ſtelle man vorhero gröblich zerſtoßen in mehrere weite ſteinerne Schalen vertheilt in einen feuchten Keller oder andern Ort, wo ſich Kohlenſäure entwickelt. Das kohlenſaure Kali nimmt noch ein Verhältniß Kohlenſäure auf, und die vorher mit demſelben verbunden geweſene Kieſelerde ſcheidet ſich aus. Man löſt dann die Pottaſche in heißem W. auf, filtrirt und bringt die Auflöſung zur Trockne. Die aufgenommene Kohlenſäure entweicht dabei wieder, ſo daß nur einfaches Carbonat zurückbleibt; es iſt jedoch nöthig, das Salz etwas ſtark zu erhitzen, damit demſelben kein 1½ kohlenſaures Kali beigemengt bleibt.

b.) Aus Weinſtein. Derſelbe iſt in einem Schmelztiegel ſo lange, bis er keine Dämpfe mehr ausſtößt, zu glühen, der Rückſtand mit Waſſer auszulaugen und das aufgelöſte Salz zur Trockne zu bringen. Das Verbrennen des Weinſteins wird am beſten auf folgende Weiſe bewerkſtelliget: Man bringe rohen oder beſſer gereinigten Weinſtein in kleine, ½ Pfund haltende, längliche Tuten von blauem Zuckerpapier, befeuchte die Tuten, nachdem ſie mit Bindfaden umwickelt worden, mit Waſſer und ſchichte ſie in einem Windofen mit Kohlen. Die Kohlen werden langſam glühend gemacht, und das Feuer überhaupt mäßig regirt und unterhalten, bis kein Rauch oder Flamme mehr aus dem Weinſtein aufſteigt, und die Kohlen abgebrannt ſind. Nach dem Erlöſchen der Kohlen finden ſich die Tuten, ſo wie der in denſelben befindliche Weinſtein vollkommen verkohlt und in eine Maſſe zuſammengebacken; letztere wird aus dem Ofen genommen, von der Aſche durch Abblaſen befreit, durch Waſſer ausgezogen und die Lauge zur Trockne verdunſtet. Auch der Rückſtand von der Bereitung des Liq. pyr. tart. gibt durch Behandlung mit Waſſer kohlenſaures Kali.

Beim Glühen des Weinſteins zerfällt deſſen Säure in brenzliches Öl, brenzliche Säure, Kohlenwaſſerſtoffgas und Kohlenſäure; letztere tritt zum Theil an das Kali, das mit einem Theil noch unverbrannten Kohlenſtoffs der Säure den Rückſtand bildet. Hat der Sauerſtoff der Luft beim Verbrennen des Weinſteins freien Zutritt, ſo ſättiget ſich der Kohlen- und Waſſerſtoff der Weinſteinſäure vollkommen mit demſelben, ſo daß blos Kohlenſäure und Waſſer die einzigen Produkte ſind.

Das aus dem Weinſtein dargeſtellte Kali iſt gleich vom Anfange reiner, als das aus der Pottaſche gezogene, daher für viele Zwecke dieſem vorzuziehen, dann durch die gleichen Mittel leichter völlig rein darzuſtellen. Es führt den beſondern Namen Weinſteinſalz (Sal tartari).

c.) Durch Verpuffen des reinen Salpeters mit Kohle oder mit Weinſtein. 1.) Salpeter wird in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt und demſelben ſo lange Kohlenſtaub zugeſetzt, als noch eine Entzündung erfolgt. Es bleibt eine dickflüſſige Salzmaſſe im Tiegel zurück, die aus kohlenſ. Kali beſteht und ſonſt feuerbeſtändiger Salpeter (Nitrum fixum) genannt wurde. 2) Ein Gemenge aus 2 Th. trocknem gepulvertem Weinſtein und 1 Th. ebenfalls ganz trocknem gepulv. Salpeter trage man in kleinen Antheilen in eine bis zum Glühen ihres Bodens erhitzte eiſerne Pfanne auf die Weiſe, daß das zuerſt eingetragene völlig abgebrannt iſt, bevor ein neuer Antheil hinzugeſetzt wird. Die entſtandene ſchwarze Maſſe, aus kohlenſ. Kali und Kohle beſtehend, iſt auf die gewöhnliche Weiſe mit Waſſer auszulaugen. Schneller und heftiger geht die Detonation vor ſich, wenn gleiche Theile Salpeter und Weinſtein verpufft werden, wobei das Kali mit weißer Farbe ohne beigemengte Kohle zurückbleibt. Wird Salpeter mit Kohle verpufft, ſo entſteht aus dem Sauerſtoff der Salpeterſ. und der Kohle Kohlenſäure; beim Verpuffen des Salpeters mit Weinſtein entſteht aus dem Waſſerſtoff und Kohlenſtoff der Weinſäure mit dem Sauerſtoff der Salpeterſäure und dem der

Weinſ. Waſſer und Kohlenſtoffſäure; das Kali, welches mit dieſen Säuren verbunden war, bleibt mit einem Theil der gebildeten Kohlenſäure verbunden zurück; der andere Theil der Kohlenſäure aber entweicht gasförmig, ſo wie der aus der Salpeterſ. in Freiheit geſetzte Stickſtoff gleichfalls als Gas auftritt. Iſt hinreichend Salpeter vorhanden, ſo verbrennt aller Kohlenſtoff; bei mehr Weinſtein bleibt ein Theil Kohle unzerſtört. Es iſt übrigens noch zu bemerken, daß beim Verkohlen des rohen Weinſteins, ſo wie beim Verpuffen deſſelben mit Salpeter, nebſt kohlenſaurem Kali zugleich Cyankalium gebildet wird. Bauerſachs (Annal. d. Ph. X. S. 136.) erhielt, als er 72 Unzen rohen Weinſtein in einem Tiegel verkohlte, 21 Unzen (alſo über 29 Procent) kohlenſaures Kali; durchs Verbrennen von 24 Unzen deſſelben rohen Weinſteins in Papiertuten zwiſchen glühenden Kohlen dagegen nur 5½ Unze kohlenſaures Kali, alſo nur 23 Procent. Das durchs Verbrennen des rohen Weinſteins im Tiegel gewonnene kohlenſ. Salz enthielt aber 2,6 Proc. Cyankalium, während das durchs Verbrennen in Papiertuten dargeſtellte Salz kaum Spuren von Cyankalium bei der Prüfung mit Silberſolution erkennen ließ, und dem durchs Verbrennen des gereinigten Weinſteins im Tiegel erhaltenen kohlenſauren Kali ſich völlig gleich verhielt. Nach demſelben iſt auch das durchs Verpuffen von 2 Theilen rohen Weinſteins mit 1 Theil Salpeter dargeſtellte Produkt frei von Cyankalium, wenn es nach der Verpuffung noch einige Zeit geglüht wird. Buchner (d. Repert. für Pharm. 2te Reihe 1 B. S. 121) fand aber das durchs Verpuffen des rohen Weinſteins mit Salpeter gewonnene Kali Cyanhaltig; es ſcheint daher auf die Zeit und Stärke des Glühens des Rückſtandes der Verpuffung vieles anzukommen, ob das Präparat Cyan enthalte oder nicht; 4 Unzen roher Weinſtein lieferten durch ſehr heftiges und anhaltendes Glühen ein kohlenſaures Kali, welchem weniger Cyankalium beigemengt war, als dem Produkt der früheren Verkohlung von 72 Unzen Weinſtein, welches weniger ſtark und anhaltend durchgeglüht werden konnte. Der rohe Weinſtein darf demnach nicht zur Darſtellung des kohlenſ. Kalis verwendet werden; ſelbſt der ſogenannte halbraffinirte Weinſtein gibt nicht leicht ein cyanfreies Kali. Die Erzeugung des Cyans ſcheint von der Hefe herzurühren, die dem rohen Weinſtein noch anhängt und die beim Verbrennen eine ſtickſtoffhaltige Kohle liefert; denn obgleich die Salpeterſäure ebenfalls Stickſtoff an den Kohlenſtoff abgeben und Cyan erzeugen kann, ſo entſteht doch beim Verpuffen des raffinirten Weinſteins mit Salpeter kein Cyan, ſondern blos reines kohlenſaures Kali.

Ein chemiſch reines kohlenſaures Kali läßt ſich am beſten aus dem eſſigſauren Kali erhalten, welches durch eſſigſaures Silberoxyd und eſſigſaure Barylerde von jeder Spur von ſchwefelſauren Salzen und Chlormetallen befreit worden, durch Glühen bis zur Zerſetzung der Eſſigſäure und nachheriges Auslaugen des Rückſtandes. Das eſſigſaure Kali verhält ſich beim Erhitzen, wie der Weinſtein; die Eſſigſäure zerſetzt ſich in ähnliche Produkte, wie die Weinſäure und der Rückſtand des geglühten Salzes beſteht aus mit Kohle vermengtem kohlenſaurem Kali. Damit das kohlenſaure Kali aber nicht mit

erdigen Stoffen verunreiniget werde, iſt die Zerſtörung des eſſigſauren Kalis in einem Silbertiegel vorzunehmen und der kohlige Rückſtand mit deſtillirtem Waſſer auszulaugen.

Das einfach kohlenſaure Kali iſt eine weiße pulverige Salzmaſſe von 2,6 ſp. G., welches, wenn ſeine wäßerige Auflöſung bis zu 1,62 abgedampft, darauf in ein hohes und ſchmales Cylinderglas gegoſſen wird, beim langſamen Erkalten der Flüſſigkeit in Kryſtallen anſchießt, die aus Blättern oder Tafeln beſtehen und 20 pC. Kryſtallwaſſer enthalten, während das zur Trockne verdunſtete Salz waſſerfrei iſt. Es ſchmeckt ſcharf alkaliſch, aber nicht ätzend und wurde deshalb auch mildes Kali genannt. An der Luft zerfließt das kohlenſaure Salz ſchnell, es mag kryſtalliſirt oder durch Hitze ausgetrocknet ſeyn. Da das zerfloſſene Salz eine ölartig fließende Beſchaffenheit zeigte, ſo nannten die älteren Chemiker dieſe Flüſſigkeit Weinſteinöl (Oleum tartari per deliquium); ſie iſt auch als Arzneimittel gebräuchlich, ſollte aber nicht, wie es gewöhnlich geſchieht, durch eine Auflöſung des trocknen kohlenſ. Kali in W. erſetzt werden, weil dadurch ein abweichendes Präparat entſteht, denn da man zur Darſtellung dieſes Arzneimittels gewöhnliche Pottaſche in einem leinenen Sack im Keller zum Zerfließen aufhing, ſo nahm das einfach kohlenſaure Kali noch einen Antheil Kohlenſ. auf aus der umgebenden Luft, und wurde dadurch größtentheils in die 1½ kohlenſaure Verbindung übergeführt. In Alkohol iſt das kohlenſaure Kali unauflöslich, welchem es im Gegentheil das Waſſer entzieht. In ſtarker Rothglühhitze kommt es in Fluß, iſt aber nicht flüchtig und läßt die Kohlenſ. nur zum kleinſten Theil fahren bei lange fortgeſetzter Hitze, wobei aber die Schmelzgefäße ſelbſt zerſtört werden. Beim Verbrennen des Holzes, Weinſteins, Weinreben ꝛc. verflüchtigt ſich jedoch ſtets kohlenſaures Kali und zwar um ſo mehr, je raſcher und bei je ſtärkerm Luftzuge die Verbrennung erfolgte; das verflüchtigte Kali läßt ſich ſelbſt als weißer Beſchlag an einem über dem Orte der Verbrennung angebrachten, mit Waſſer gefüllten, metallnen Gefäße nachweiſen (Ph. C. B. 1834. S. 462.) Das kohlenſaure Kali reagirt ſtark alkaliſch, brauſt mit Säuren übergoſſen, ſtark auf und entläßt hierbei die Kohlenſäure als Gas. Mit Kohle vermengt einer heftigen Weißglühhitze ausgeſetzt, wird es in Kohlenoxydgas und Kalium verwandelt. Die Auflöſungen der Kalk-, Baryt-, Talkerde, ſo wie die vieler Metallſalze werden durch das kohlenſaure Kali als kohlenſaure Verbindungen niedergeſchlagen; diejenigen erdigen und metalliſchen Salze hingegen, deren Grundlagen ſich nicht mit der Kohlenſäure verbinden können, zerlegt das kohlenſaure Kali unter Entwicklung von Kohlenſäure. Das kohlenſaure Kali beſteht aus 1 At. Kali und 1 At. Kohlenſäure. In den Pflanzenſtoffen iſt das Kali mit einer Pflanzenſäure verbunden enthalten, und wird erſt beim Verbrennen durch die Zerſtörung der Säure in kohlenſaures Kali verwandelt. Das ſchon vor der Verbrennung in der Pflanze befindliche ſchwefel- und ſalzſaure Kali findet ſich in der Aſche unverändert wieder. Das zum pharmaceutiſchen Gebrauch beſtimmte kohlenſaure Kali muß ſchön weiß, völlig trocken und in ſeinem gleichen Gewicht Waſſer auflöslich ſeyn. Wird es mit ver-

dünnter Salpeterſ. geſättigt, ſo darf in der neutralen Flüſſigkeit auf Zuſatz von Auflöſungen der Barytſalze und des Silberſalpeters kein Niederſchlag entſtehen, ſonſt enthält das kohlenſ. Kali ſchwefel- und ſalzſ. Salze beigemengt. Letztere Salze laſſen ſich auch dadurch erkennen, daß man etwa 100 Gran des zu prüfenden kohlenſ. Kalis mit reiner Eſſigſäure neutraliſirt, die Auflöſung zur Trockne verdunſtet und die Salzmaſſe mit 4 Theilen Alkohol einige Zeit ſchüttelt; das eſſigſaure Kali löſt ſich im Alkohol auf, dagegen jene Salze unaufgelöſt zurückbleiben und dem Gewicht nach zu beſtimmen ſind. Enthält das kohlenſ. Kali Kieſelerde, ſo ſcheidet ſich ſolche bei der Sättigung mit Salpeterſ. als ein gallertartiger Niederſchlag aus; die Kieſelerde wird auch aus der Auflöſung des ſie enthaltenden kohlenſ. Kali durch zugeſetzten Salmiak gefällt und bleibt als ein weißes rauh anzufühlendes Pulver zurück, wenn das Kali mit Salzſäure geſättigt, die Auflöſung zur Trockne abgedampft und das Salz mit 10 mal ſo viel, als es wiegt, deſt. Waſſer übergoſſen wird, worin das ſalzſ. Kali auflöslich, die Kieſelerde aber unauflöslich iſt. Das aus Pottaſche gezogene kohlenſ. Kali wird jedoch ſtets geringe Beimengungen von Kieſelerde, Schwefelſ. und Salzſäure enthalten, die aber in mediziniſcher Hinſicht keine Beachtung verdienen. Das aus dem Weinſtein dargeſtellte kohlenſaure Kali iſt von den genannten Beimengungen frei, enthält aber öfters geringe Spuren von Kalkerde, zuweilen auch von Kieſelerde. Metalliſche Verunreinigungen werden in der mit Salpeterſäure neutraliſirten und damit etwas überſäuerten Auflöſung des kohlenſ. Kalis durch Schwefelwaſſerſtoff, Blutlaugenſalz und Gallustinktur durch gefärbte Präcipitate entdeckt. Eine erſt kürzlich bekannt gewordene Verunreinigung des kohlenſauren Kali mit phosphorſaurem Kali wird dadurch nachgewieſen, daß man das Kali mit Salzſäure ſättigt, bis zur Kryſtalliſation abdampft, die Salzmaſſe wieder in Waſſer auflöſt, filtrirt und nun zuerſt etwas Ätzammoniak, dann Chlorcalcium zuſetzt. Der entſtehende Niederſchlag verhält ſich, wie phosphorſ. Kalkerde.

Reinſch (B. Repert. n. R. IV S. 177) macht darauf aufmerkſam, daß bei Darſtellung des gereinigten kohlenſ. Kalis aus Pottaſche, welche längere Zeit der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft ausgeſetzt geweſen iſt, ſich bei Herauskryſtalliſirung der Salze auch eine bedeutende Menge zweifach kohlenſaures Kali kryſtalliſire, welches bei 4 Civil-Pfunden Pottaſche 4½ Unzen betragen habe. Auch Buchner führt an, daß alle gereinigte Pottaſche beim Auflöſen in 2 Theilen kaltem Waſſer einen bedeutenden Rückſtand von Kali-Bicarbonat hinterließ. Aus den ſich bei der Reinigung der Pottaſche ausſcheidenden Salzen kann das doppelt kohlenſaure Kali gewonnen werden, indem man dieſelben in ihrem gleichen Gewichte heißen Waſſers auflöſt, wo nach Erkaltung Gyps und ſchwefelſaures Kali herauskryſtalliſirt, und dann nach einigen Tagen das 2fach kohlenſaure Kali in ſchönen Kryſtällchen angeſchoſſen gefunden wird.

Das kohlenſ. Kali kann noch ½ und 1 At. Kohlenſäure aufnehmen und ſich in 1½ und 2fach kohlenſ. Salz umändern; letzteres iſt als Arzneimittel gebräuchlich und führt den Namen doppelt kohlenſaures Kali, ſäuerliches koh-

lenſaures Kali. **Bicarbonas kalicus. Kali bicarbonicum. Kali carbonicum acidulum.** Daſſelbe läßt ſich nach folgenden Methoden darſtellen: a.) Man fülle eine 10 Pfund haltende runde Flaſche mit Kohlenſäuregas (S. Acid. carbonic.) und ſchütte in dieſelbe eine Auflöſung von 1 Unze kohlenſ. Kali in 1½ Unzen deſt. W. Die Flaſche verſchließe man mit einem Kork, jedoch nicht luftdicht, ſtelle ſie an einen kühlen Ort, öffne ſolche zuweilen, damit die abſorbirte Kohlenſäure durch atmoſphäriſche Luft erſetzt und ſo das Gleichgewicht zwiſchen der äußern und der in der Flaſche befindlichen Luft erhalten werde. Das Kali nimmt die erforderliche Menge Kohlenſäure, um in 2fach kohlenſaures Salz überzugehen, auf und ſcheidet ſich binnen einigen Tagen in Kryſtallen aus. Man gieße die übrige Lauge ab, ſpüle die Kryſtalle mit wenig kaltem Waſſer ſchnell ab, bringe ſie aufs Filter und laſſe ſie in gelinder Wärme trocknen. Aus der abgegoſſenen Lauge ſchießen beim freiwilligen Verdunſten noch Kryſtalle an, die man gleich der zuerſt erhaltenen trocknet und dann zuſammen in einem gut verſtopften Glaſe aufbewahrt. b.) Man gieße eine concentrirte kohlenſaure Kaliauflöſung in eine flache Steingutſchüſſel, ſtelle dieſe in ein Faß, worin ſich eine gährende Flüſſigkeit befindet, z. B. in den Gährbottig der Branntweinbrenner und Bierbrauer, wo das Kali die aus derſelben entweichende Kohlenſäure abſorbirt und in Kryſtallen anſchießt. Nach Trommsdorf kann man ſich eine gährende Miſchung ſelbſt folgendermaßen bereiten: Man teigt 1 Pfund geſchrotenes Gerſtenmalz gehörig mit kochendem Waſſer ein, ſetzt 1 Pfund gemeinen Zuckerſyrup und eine Taſſe Bierhefen hinzu, ſobald die Miſchung auf 20—24° R. abgekühlt worden; dann ſchüttet man das Ganze in eine geräumige Flaſche, die durch eine Röhre mit Woulf'ſchen Flaſchen, in welchen die Auflöſung des einfach kohlenſ. Kalis enthalten iſt, in Verbindung ſteht. Nach Verlauf ½ Stunde hebt der Gährungsproceß an, und das kohlenſaure Gas ſtrömt ununterbrochen in die alkaliſche Auflöſung ein und wird von dem Kali aufgenommen. Entwickelt ſich kein kohlenſaures Gas mehr, ſo iſt der Proceß beendigt, und die abgegohrne Flüſſigkeit kann dann auf Branntwein benutzt werden. c.) Man gieße eine concentrirte Auflöſung von einfach kohlenſaurem Kali in ein oben weites Gefäß, ſtelle dieſes auf einen Teller, auf welchem ſich concentrirte Eſſigſäure befindet, und bedecke das Ganze mit einer Glocke. Durch Anziehung der Eſſigdämpfe bildet ſich in der Salzauflöſung ein Antheil eſſigſaures Kali, und die dadurch auf den andern Theil des kohlenſauren Kali übertretende Kohlenſ. des zerlegten kohlenſauren Salzes verwandelt denſelben in 2fach kohlenſaures Kali, welches ſich in Kryſtallen ausſcheidet. Derſelbe Erfolg findet ſtatt, wenn zu der Auflöſung des kohlenſauren Kalis ſo lange unter beſtändigem Umrühren in kleinen Portionen verdünnte Eſſigſäure geſetzt wird, bis ſich Kohlenſäure zu entwickeln anfängt. Aus der in gelinder Wärme bis zum Salzhäutchen verdunſteten Lauge kryſtalliſirt doppelt kohlenſaures Kali und das eſſigſaure Kali bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt. Werden 2 Pfund kohlenſaures Kali in 3 Maaß Waſſer aufgelöſt, allmählich 1½ Pfund Weinſtein hinzugeſetzt, das Ganze erwärmt, filtrirt und das Filtrat gelinde verdunſtet,

ſo kryſtalliſirt in der Kälte 2fach kohlenſaures Kali, und neutrales weinſteinſaures Kali bleibt in der Lauge zurück. Das nach dieſen Methoden dargeſtellte doppelt kohlenſ. Kali muß aber nochmals umkryſtalliſirt werden, um es ganz rein zu erhalten. d.) Man löſe 1 Pfund einfach kohlenſaures Kali in ſeinem gleichen Gewicht W. auf, ſetze zu der Auflöſung 6 Unzen kohlenſaures Ammoniak, erhitze das Gemenge in einer flachen Schale gelinde ſo lange, bis das ſich entbindende Ätzammoniak verflüchtiget iſt, filtrire und laſſe erkalten. Das 2fach kohlenſaure Kali kryſtalliſirt aus der Flüſſigkeit heraus. Bei größeren Quantitäten kann das Ammoniak überdeſtillirt werden. Das Ammoniak gibt hierbei ſeine Kohlenſ. an das Kali ab und verflüchtiget ſich im kohlenſäurefreien Zuſtande. e.) Man ſtelle trocknes zerſtoßenes kohlenſaures Kali auf einer flachen Schüſſel ausgebreitet auf den Fußboden eines ſtark bewohnten Zimmers oder an einen Ort, wo ſich Kohlenſäure angehäuft befindet. Nach einiger Zeit erſcheint das Kali feucht, und zerfließt wohl auch vollkommen, nach und nach wird es wieder trocken und hat ſich jetzt in 2fach kohlenſaures Salz umgewandelt. Durch Auflöſen in etwas erwärmtem Waſſer und gelindes Verdunſten wird es kryſtalliſirt erhalten. Das einfach kohlenſaure Kali ſättiget ſich im aufgelöſten Zuſtande weit ſchwerer mit Kohlenſäure, als wenn es derſelben trocken dargeboten wird.

Iſt das auf eine oder die andere Art dargeſtellte 2fach kohlenſaure Kali noch nicht vollſtändig mit Kohlenſäure geſättigt, was daran zu erkennen iſt, daß Ätzſublimatauflöſung nicht weiß, ſondern gelb von einer Auflöſung deſſelben niedergeſchlagen wird, ſo muß noch ſo viel Kohlenſäure durch ſolches hindurch geleitet werden, bis es vollkommen geſättigt erſcheint, bis es nämlich der Ätzſublimat weiß fällt und auf die Pflanzenfarben keine alkaliſche Reaction mehr ausübt.

Das 2fach kohlenſaure Kali bildet tafelartige Kryſtalle, die an der Luft Kohlenſäure verlieren und ſich nach und nach in 1½ kohlenſaures Kali verwandeln. Schneller erleidet es dieſe Verwandlung im luftleeren Raume oder wenn ſeine Auflöſung über 60 R. erwärmt wird. Beim trocknen Erhitzen verliert es ſo viel Kohlenſäure, daß es wieder zu einfachem kohlenſaurem Salz zurückgeht. Es iſt in 4 Theilen kaltem W. auflöslich; die Auflöſung ſchmeckt mild ſalzig, nicht alkaliſch, iſt ohne Wirkung auf das Curcumäpapier und ſchlägt die Talkerde aus dem Bitterſalz nicht nieder, obwohl eine Zerſetzung beider Salze erfolgt, die Bittererde aber in der überſchüſſigen Kohlenſäure aufgelöſt bleibt. Wird jedoch die Miſchung erhitzt, ſo ſcheidet ſich, indem die Kohlenſäure entweicht, die Erde aus. Seine Auflöſung nimmt beim Erwärmen mit Eiſen ſolches unter Entbindung von Waſſerſtoffgas auf; es entſteht eine Verbindung von kohlenſ. Eiſen und kohlenſ. Kali, die durch Abdampfen eine gelbrothe Maſſe gibt, die ſich wieder in Waſſer auflöſt. In Alkohol iſt das 2fach kohlenſ. Kali unauflöslich. Es zerſetzt alle Salze, welche Natrum, alkaliſche Erden, Metalloxyde, Ammoniak oder organiſche Baſen zur Grundlage haben, wobei alle diejenigen Baſen, welche ſich mit Kohlenſäure verbinden können, als kohlenſaure Salze abgeſchieden werden, oder auch als

ſaure kohlenſaure Salze aufgelöſt bleiben. Es beſteht aus 1 At. Kali 2 At. Kohlenſ. und 1 At. W.

Das reine 2fach kohlenſaure Kali muß die angegebenen Eigenſchaften beſitzen, an der Luft nicht feucht werden und beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen einen Gewichtsverluſt von 31 Procent erleiden. Auf ſchwefel- und ſalzſaure Salze wird es wie das einfach kohlenſ. Kali geprüft. Mit $1\frac{1}{2}$ kohlenſ. Kali verunreinigt reagirt es noch alkaliſch und präcipitirt den Ätzſublimat, wie angegeben, mit gelblicher Farbe.

Das $1\frac{1}{2}$ kohlenſaure Kali bildet ſich, wenn eine Auflöſung des 2fach kohlenſauren Salzes einige Zeit gekocht wird; es entweicht $\frac{1}{4}$ der gebundenen Kohlenſäure und beim Erkalten kryſtalliſirt das Salz in kurzen 4ſeitigen Pyramiden. Die Kryſtalle haben zwar einen milden, doch noch laugenhaften Geſchmack, ſind nicht völlig luftbeſtändig, ſondern zeigen in feuchter Luft Neigung zum Zerfließen, reagiren auch auf Veilchenſaft und Curcumäpapier alkaliſch. Dieſes Salz wurde zuerſt von Dörffurt (Neues deutſches Apothekerbuch 2. Theil S. 1090.) näher erkannt und beſchrieben.

Natrum carbonicum. Carbonas natricus. Alkali minerale. Sal Sodae. Kohlenſaures Natrum. Mineralalkali. Sodaſalz.

Das kohlenſaure Mineralalkali wird ſeit langer Zeit an den Küſten von Egypten, Spanien und Frankreich durch Verbrennung der dort wachſenden Pflanzen in Gruben gewonnen. Es wird aber daſelbſt nicht durchs Auslaugen der Aſche, wie es bei Bereitung der Pottaſche geſchieht, dargeſtellt, ſondern man ſtößt die noch glühende Aſche mit eiſernen Stäben zuſammen, ſo daß ſie ſich in Klumpen ballt, und bringt ſie in dieſem Zuſtande unter dem Namen Soda in den Handel. Sie hat eine ſchwärzliche Farbe und enthält alle die Unreinigkeiten, welche die gemeine Pflanzenaſche hat, nemlich ſchwefelſaure Salze, Kochſalz, Kohle, Kieſelerde, Schwefelnatrium ꝛc. Die reichſten an kohlenſaurem Natrum ſind die alexandriniſche und ſpaniſche; ſchlechter iſt die aus den im Meere ſelbſt wachſenden Tangarten gewonnene, mit dem Namen Kelp bezeichnete, Sorte, welche aber Jodnatrium enthält, das ihr jetzt einen beſondern Werth ertheilt. In den am Meeresufer und im Meere ſelbſt wachſenden Pflanzen wird durch den Lebensproceß das Kochſalz in pflanzenſaures Natrum verwandelt, aus welchem ſich dann beim Verbrennen kohlenſaures Natrum erzeugt. Die beſte Soda enthält nicht über 40 pC. reines kohlenſaures Natrum. Ein reineres Salz iſt die aus Ungarn kommende Soda, die ſich daſelbſt auf dem Boden einiger durch Sonnenhitze ausgetrockneter Landſeen in beträchtlicher Menge findet. Auch finden ſich dergleichen mit Natrum bedeckte ausgetrocknete Seen in Perſien, Egypten und Oſtindien. Das Natrum iſt ferner in den heißen Quellen Islands und in vielen Mineralquellen enthalten. Ein kalkhaltiger, mit Kochſalz oder Glauberſalzauflöſung getränkter Boden iſt der Erzeugung des kohlenſ. Natrums günſtig, da die überwiegende

Menge Kalk die Zerſetzung jener Salze befördert. Auf gleichem Grund beruht das Auswittern des kohlenſ. Natrums aus alten Mauern, wenn der Kalk dieſer Wände mit kochſalzhaltigem W. gelöſcht worden iſt. Die meiſte Soda wird jetzt aus dem Glauberſalze künſtlich bereitet. Es werden neml. 9 Theile waſſerfreies Glauberſalz mit 9 Theilen Kreide oder ſtatt derſelben mit 7 Th. gebrannten Kalks und 5 Th. Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in einem Reverberirofen bei nach und nach verſtärkter Hitze geglüht, bis die Maſſe teigartig erſcheint, dann, mit einer Krücke durchgearbeitet, hierauf auf einen ſteinernen Boden gebracht und, während ſie noch heiß iſt, in kleine Stücke zerſchlagen. Dieſe künſtliche Soda ſieht der ausländiſchen vollkommen gleich; ſie beſteht aus kohlenſ. Natrum, Schwefelcalcium, Schwefelnatrium und Kohlentheilchen. In der Glühhitze wird das Glauberſalz durch die Kohle, welche ſich ſowohl mit dem Sauerſtoff der Schwefelſ., als dem Sauerſtoff des Natrums verbindet, in Schwefelnatrium verwandelt; durch die kohlenſaure Kalkerde dieſe Verbindung aber wieder in der Art zerlegt, daß durch Austauſch der gegenſeitigen Beſtandtheile Schwefelcalcium und kohlenſaures Natrum entſteht. Ein geringer Antheil der beiden Schwefelmetalle bleibt unzerſetzt dem kohlenſ. Natrum beigemengt. Zum pharmaceutiſchen Gebrauch kann man ſich vorzugsweiſe der ungariſchen Soda bedienen, von welcher 2 Sorten, eine kryſtalliſirte und eine kalzinirte im Handel vorkommen; doch iſt auch jede andere, nicht zu ſehr mit anderweitigen Stoffen verunreinigte, Soda eben ſo gut anwendbar, wenn ſie vorher durch nochmaliges Umkryſtalliſiren gereinigt worden iſt. Man löſe deshalb das rohe kohlenſaure Natrum in ſeinem gleichen Gewicht kochenden Waſſers auf, filtrire die noch heiße Auflöſung und ſtelle ſie an einen kühlen Ort. Die angeſchoſſenen Kryſtalle ſind dann ſchnell mit wenig Waſſer abzuwaſchen, bei gewöhnlicher Wärme zu trocknen und in verſchloſſenen Gefäßen an einem kühlen Ort aufzuheben. Gay-Lussac (Annal. d. Ch. et d. Ph. LV. p. 221) empfiehlt folgendes Verfahren zur Reinigung des rohen kohlenſ. Natrums: Man nimmt das kryſtalliſirte Salz, wäſcht ſolches und löſt es in der Hitze auf, rührt während des Erkaltens, was durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes W. befördert werden kann, unausgeſetzt mit einem Spatel um, wodurch die regelmäßige Kryſtalliſation geſtört wird und ſich blos ſandartige Kryſtalle ausſcheiden. Zuweilen erfolgt die Kryſtalliſation ſelbſt bei ſtarker Erkältung nicht, tritt dann aber plötzlich ein; und in dieſem Zeitpunkt iſt es vorzüglich nöthig, das Zuſammenhängen der Kryſtalle durch ſchnelles Umrühren zu verhüten. Durch Hineinwerfen einiger ſchon gebildeter Kryſtalle in die Auflöſung in dem Augenblick, wo ſie anfängt, überſättigt zu werden, läßt ſich der Verzögerung der Kryſtalliſation begegnen. Das kryſtalliſirte Salz iſt hierauf in einen Trichter zu legen, deſſen Schnabel mit ein wenig Baumwolle verſtopft worden und nachdem die anhängende Lauge abgetropft iſt, mit kleinen Quantitäten deſt. W. zu benetzen, vor jeder neuen Benetzung aber zu warten, bis das vorige W. abgefloſſen iſt. Das Abwaſchen iſt zu beendigen, wenn das abgelaufene W. nach zuvoriger Sätttigung mit Salpeterſ. durch Silberſalpeter keine Trübung mehr erfährt.

Auf dieſe Weiſe wird man über die Hälfte des angewandten Salzes ganz reines kohlenſ. Natrum erhalten, indem die fremden Salze in der Lauge zurückbleiben. Die Mutterlauge und die Waſchwäſſer können abgedampft und das kryſtalliſirte Salz als rohes unreines Natrum verwendet werden.

Im Kleinen läßt ſich kohlenſaures Natrum darſtellen, durch Zerlegung des Glauberſalzes oder Kochſalzes mittelſt kohlenſ. Kali. 1.) 16 Theile Glauberſalz und 7 Theile kohlenſaures Kali werden mit einander in ſo wenig als möglich, ſiedheißem W. aufgelöſt und die Auflöſung in die Kälte geſtellt. Beide Salze zerſetzen ſich durch doppelte Verwandtſchaft in kohlenſaures Natrum und ſchwefelſ. Kali; letzteres kryſtalliſirt größtentheils beim Erkalten der Lauge heraus, das übrige dann, wenn die Flüſſigkeit noch weiter verdampft wird. Nach Entfernung des ſchwefelſ. Kali und nochmaligem Verdampfen der Lauge kryſtalliſirt nun kohlenſaures Natrum, das durch nochmaliges Umkryſtalliſiren von noch anhängendem ſchwefelſ. Kali befreit werden muß. Man kann auch 2 Theile völlig zu Pulver zerfallenes Glauberſalz und 1½ Th. kohlenſaures Kali in einem Tiegel zum glühenden Fluß bringen, die fließende Maſſe in einen Mörſer ausgießen, pulvern und mit 3 Th. kochendem W. übergießen. Hat das Gemenge unter öfterem Umrühren einige Zeit geſtanden, ſo ſcheide man die Flüſſigkeit von dem Rückſtande durch einen Spitzbeutel ab und bringe ſie durch Verdunſten zur Kryſtalliſation. Die hier angewandte Quantität W. löſt blos das Natrum nicht aber das ſchwefelſ. Kali auf, welches letztere als ſolches, nachdem es durch Auflöſen im heißen W. u. Erkalten der Auflöſung in Kryſtallen gebracht worden, benutzt werden kann. 2.) 16 Theile Kochſalz und 20 Theile kohlenſaures Kali löſe man zuſammen in 32 Theile kochendem W. auf und ſtelle die Auflöſung an einen nicht zu kühlen Ort. Es ſchießt nun zuerſt Digeſtivſalz in ſpießigten Kryſtallen oder in dünnen Säulen an, von denen die Lauge noch warm abzugießen und nun einer Temperatur unter 0 R. auszuſetzen iſt. Jetzt kryſtalliſirt kohlenſaures Natrum mit etwas Digeſtivſalz verunreinigt; man gieße die Lauge ab und laſſe ſie bis zum erſcheinenden Salzhäutchen verdunſten, wo ſich abermals Digeſtivſalz ausſcheiden wird, das man abſondert und nun die Lauge wieder in die Kälte ſtellt, wo aufs Neue kohlenſaures Natrum kryſtalliſirt. Dieſe Abdampfungen und Abſonderungen der kryſtalliſirten Salze ſind ſo lange fortzuſetzen, bis nur ein unkryſtalliſirbarer Rückſtand bleibt. Alles auf dieſe Weiſe erhaltene kohlenſaure Natrum muß von dem noch anhängenden Digeſtivſalz durch öftere Umkryſtalliſirung möglichſt gereinigt werden. Dieſe Ausſcheidung des Natrums aus dem Kochſalz hat manche Schwierigkeit, da hier die neuen Produkte, das Digeſtivſalz und das kohlenſaure Natrum, hinſichtlich ihrer Auflöslichkeit in Waſſer nicht ſehr verſchieden ſind; ſie gelingt übrigens noch am beſten in den Wintermonaten. Die ſtarke Temperaturerniedrigung befördert die Cohäſionskraft des kohlenſauren Natrums, während ſich die des Digeſtivſalzes unter gleichen Umſtänden nicht vermehrt; daher kryſtalliſirt in der Kälte nur vorzugsweiſe das Erſtere.

Das kohlenſaure Natrum kryſtalliſirt in waſſerhellen, ſchiefen, rhombiſchen Säulen und deren Abänderungen; es ſchmeckt kühlend alkaliſch, doch ſchwächer als das kohlenſaure Kali, und bedarf zu ſeiner Auflöſung 2 Theile kaltes, aber nur 1 Theil kochendes Waſſer. Seine Auflöſung reagirt alkaliſch und entwickelt mit Säuren übergoſſen unter lebhaftem Aufbrauſen kohlenſaures Gas. In Alkohol iſt es unauflöslich. In trockner Luft bedeckt es ſich bald mit einem weißen mehlartigen Staub, zerfällt endlich ganz zu einem weißen Pulver, wobei es den gröſten Theil ſeines Kryſtallwaſſers einbüßt. Das von ſelbſt zerfallene kohlenſaure Natrum iſt als Arzneimittel gebräuchlich, unter der Benennung trocknes gereinigtes kohlenſaures Natrum (**Natrum carbonicum depuratum siccum**). Das gröblich zerriebene kryſtalliſirte Natrum wird hierzu auf mit Papier belegten Sieben an einem ſonnigen Ort, oder in einem mäßig warmen Zimmer der Wärme ausgeſetzt, bis es in ein vollkommen trocknes Pulver zerfallen iſt, das durch ein Sieb geſchlagen und an einem trocknen Ort aufgehoben werden muß. Das kryſtalliſirte kohlenſ. Natrum ſchmilzt in gelinder Wärme in ſeinem Kryſtallwaſſer; dieſes entweicht aber erſt bei verſtärkter Hitze gänzlich und waſſerfreies kohlenſaures Natrum bleibt zurück. Letzteres kommt in der Hitze leichter in Fluß, als das kohlenſaure Kali und ein Gemenge aus beiden kohlenſauren Alkalien iſt noch leichtflüſſiger als jedes allein. Das kryſtalliſirte kohlenſaure Natrum beſteht aus 1 At. Natrum, 1 At. Kohlenſäure und 10 At. Waſſer, enthält alſo über die Hälfte ſeines Gewichts Kryſtalliſationswaſſer. Im zerfallenen Zuſtande beſitzt es gewöhnlich noch 5 At. Waſſer; doch hat die Temperatur, in welcher das kohlenſ. Natr. zerfallen iſt, hierauf großen Einfluß, ſo daß es veränderliche Quantitäten Waſſer enthalten kann. Das waſſerleere Salz der Luft ausgeſetzt, zieht wieder Waſſer daraus an. In warmer Luft nimmt das noch 1 At. Waſſer haltende Salz zugleich auch Kohlenſäure auf. Ein chemiſch reines kohlenſaures Natrum iſt nur aus dem eſſigſauren Natrum auf den beim kohlenſauren Kali angezeigten Weg zu erhalten, oder auch dadurch, daß eine geſättigte und filtrirte Auflöſung des kohlenſauren Natrums ſo lange einer Atmoſphäre von Kohlenſäuregas ausgeſetzt bleibt, bis ſich alles kohlenſaure Natrum in das doppelt kohlenſaure Salz verwandelt hat, d. h. bis ſich aus der Flüſſigkeit kein klein kryſtalliſirtes Salz mehr abſcheidet, dieſes dann mit wenig kaltem deſt. Waſſer abgeſpühlt, getrocknet und hierauf in einem Silbertiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird. Durch das Glühen verliert das ſaure kohlenſaure Natrum die Hälfte ſeiner Kohlenſäure und ſein Kryſtallwaſſer und verwandelt ſich wieder in kohlenſaures Natrum.

Die gewöhnlichſte Verunreinigung des kohlenſauren Natrums iſt die mit Kochſalz und Glauberſalz. Das Kochſalz wird durch Silberſalpeterauflöſung und das Glauberſalz durch Barytſalpeterauflöſung entdeckt, durch die auf Zuſatz dieſer Reagentien in der vorher mit reiner Salpeterſäure etwas überſättigten Auflöſung des kohlenſauren Natrums entſtehenden weißen unauflöslichen Niederſchläge. Es kann aber auch ſchwefligſaures Natrum und Schwefelnatrium beigemengt enthalten, wo es dann im erſten Fall durch aufgegoſſene

Schwefelſäure ſchwefelige Säure, im zweiten Schwefelwaſſerſtoffgas entwikkelt. Metalliſche Beimiſchungen geben ſich durch die Niederſchläge zu erkennen, die in ſeiner vorher mit Salzſäure ſchwach überſättigten Auflöſung durch Schwefelwaſſerſtoffgas, Cyaneiſenkalium und Gallustinktur hervorgebracht werden. Das waſſerleere kohlenſ. N. erſtarrt mit W. übergoſſen zu einer ſtarren Salzmaſſe.

Das kohlenſaure Natrum iſt gleich dem kohlenſauren Kali fähig, noch mehrere Verhältniſſe von Kohlenſäure aufzunehmen und in anderthalb oder doppelt kohlenſaures Natrum überzugehen. Das letztere, das doppelt oder ſaure kohlenſaure Natrum (Bicarbonas natricus, Natrum carbonicum acidulum), wird ſehr häufig als Arzneimittel angewendet; die Bereitungsweiſe iſt ganz dieſelbe, wie bei dem Kali carbonicum acidulum, daher auch die dort angeführten Bereitungsweiſen hier angewendet werden können. Es wird jetzt häufig fabrikmäßig dargeſtellt, indem man das gröblich zerſtoßene oder auch verwitterte kohlenſaure Natrum ſo lange einer mit Kohlenſäure erfüllten Atmoſphäre ausſetzt, bis es ganz mit dieſer geſättigt iſt. Das kohlenſaure Natrum ſättigt ſich wie das Kali im feſten Zuſtande weit leichter mit dieſer Säure, als wenn es in Waſſer aufgelöſt derſelben dargeboten wird. Nach Berzelius ſoll man in ein Gemenge von 3 Th. verwitterten kohlenſ. Natrums und 1 Th. des nicht verwitterten ſo lange kohlenſaures Gas leiten, als ſolches von dem Salze aufgenommen wird. Im Kleinen bereitet man es zweckmäßig nach Schäffers Angabe auf folgende Weiſe: Es wird ein großer Glastrichter mit zerſtückten Kryſtallen von kohlenſ. Natrum angefüllt, derſelbe mit einer porcellanenen Abrauchſchale bedeckt, umgekehrt, und nun mittelſt einer Gasleitungsröhre durch die Spitze des Trichters Kohlenſäuregas (aus Kreide mittelſt verdünnter Schwefelſäure entbunden) in das Salz geleitet, nachdem man, um das zu ſchnelle Entweichen der Kohlenſäure zu verhüten, den jetzt untern Rand des Trichters mit etwa 1 Loth Waſſer umgeben hat. In kurzer Zeit bedeckt ſich das kohlenſ. Natrum mit einer weißen Kruſte, während das ausgeſchiedene Kryſtallwaſſer, immer mit kohlenſ. Natrum geſchwängert, theils in die Schale abfließt, theils die Kruſte durchdringt und ſo der Kohlenſäure eine möglichſt große Oberfläche darbietet, wodurch ſich das Salz ſchnell mit der Säure ſättigt. Zweckmäßiger iſt es noch, das bei 30° R. zerfallene kohlenſaure Natrum ſtatt des kryſtalliſirten anzuwenden und in dieſes ſo lange Kohlenſäure zu leiten, bis eine Probe des Salzes die Queckſilberſublimatauflöſung nicht mehr gelb, ſondern weiß niederſchlägt, ein Zeichen, daß die vollſtändige Sättigung des Salzes mit Kohlenſäure erfolgt iſt. Beim erſten Hindurchleiten der Kohlenſ. iſt ſelten ein vollkommen geſättigtes Salz zu bekommen, weil das mit der Kohlenſäure entweichende W. einen Theil des Salzes höher wäſſert und beim Trocknen es etwas baſiſch macht. Man muß daher nach Schindler daſſelbe bei 30° trocknen, dann nachher noch eine kurze Zeit Kohlenſäure hindurch leiten und es ſchnell trocknen. Man kann auch mit Hülfe des kohlenſauren Ammoniaks die Sättigung des kohlenſ. Natrums leicht bewerkſtelligen, wenn man über eine Auflöſung deſſelben kohlenſau-

Bayerische Staatsbibliothek München

res Ammoniak bei gelinder Wärme abdeſtillirt, oder 1 Th. kohlenſaures Ammoniak mit 3 bis 4 Th. kryſtalliſirten kohlenſauren Natrums zuſammenreibt, ſo lange bis keine Stückchen Natrum oder Ammoniak zu erkennen ſind, worauf das breiartige Gemenge an der Sonne getrocknet wird. Das kohlenſaure Natrum entzieht hierbei dem kohlenſ. Ammoniak die zu ſeiner Sättigung erforderliche Menge Kohlenſäure und verwandelt ſich dadurch in doppelt kohlenſ. Natrum, während das Ammoniak gasförmig entweicht. Eine ſehr zweckmäßige Bereitungsweiſe des mehrerwähnten Salzes hat Smith (Pharm. Centralbl. 1830 S. 90) beſchrieben, die bei größern Quantitäten vorzüglich zu empfehlen iſt.

Um das nach ein oder der andern Verfahrungsweiſe dargeſtellte doppelt kohlenſ. Natrum von fremden Salzen oder einem noch dabei befindlichen nicht völlig geſättigten Antheil einfach kohlenſ. Salzes zu befreien, übergieße man es mit ſeinem gleichen Gewichte deſtill. Waſſers und laſſe es damit 12 Stunden lang unter öfterem Umrühren in Berührung. Das Salz wird dann von der überſtehenden Flüſſigkeit durch ein Colatorium getrennt, mit wenig kaltem Waſſer abgewaſchen und getrocknet.

Das doppelt kohlenſaure Natrum iſt in 13 Theilen kalten Waſſers auflöslich, bei freiwilliger Verdunſtung ſeiner Auflöſung kryſtalliſirt es in geſchobenen 4ſeitigen Tafeln; gewöhnlich wird es aber nur in undeutlichen Kryſtallen, die zuſammenhängende weiße Rinden bilden, oder als eine kleinkörnige Maſſe erhalten. Es zerfällt nicht an der Luft, wird aber, derſelben längere Zeit ausgeſetzt, etwas unſcheinbar, verliert Kohlenſäure und efflorescirt dann als einfach kohlenſaures Natrum. Man muß dieſes Salz daher ſtets an einem kalten Ort in einem verſchloſſenen Glaſe aufbewahren. Sein Geſchmack iſt kaum noch alkaliſch, ſondern vielmehr ſchwach prickelnd, faſt ſäuerlich; auch löſt es ſich ziemlich ſchwer im Munde. Es reagirt auf Curcumäpapier nicht mehr alkaliſch; allein Fernambuktinktur wird davon noch violett und gerötheteS Lakmuspapier blau gefärbt. Beim Erhitzen ſeiner wäſſerigen Auflöſung oder, wenn es mit kochendem W. übergoſſen wird, entweicht ½ At. Kohlenſäure, und es bleibt anderthalb kohlenſaures Natrum zurück. Wird die Auflöſung deſſelben gelinde verdunſtet, ſo entweicht auch ein Antheil Kohlenſäure,; jedoch ſchießt ein Theil Salz beim Erkalten unverändert daraus an. In kaltem trübt es die Auflöſungen der Talkerde nicht und verhält ſich in ſeinen übrigen Eigenſchaften dem doppelt kohlenſauren Kali ähnlich. Es beſteht aus 1 At. Natrum, 2 At. Kohlenſäure und 2 At. Waſſer.

Die Reinheit dieſes Salzes wird auf die bei **Kali carbonicum acidulum** angegebene Weiſe geprüft. Iſt ihm einfach oder anderthalb kohlenſaures Salz beigemengt, ſo ſchmeckt und reagirt es ſtark alkaliſch, iſt in weniger als 13 Th. Waſſer auflöslich und fällt Queckſilberſublimat nicht weiß, ſondern gelblich. Beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen erleidet es einen Gewichtsverluſt von 36,8 Proc. 100 Gran deſſelben ſättigen 89 Gran kryſtalliſirte Weinſteinſäure und geben dabei 94 bis 100 Cubikzoll kohlenſaures Gas aus.

Bayerische Staatsbibliothek München

Anderthalb kohlenſaures Natrum bildet ſich, wie ſchon erwähnt wurde, beim Erhitzen des in Waſſer gelöſten doppelt kohlenſauren Natrums und kommt auch natürlich vor unter dem Namen Trona-Salz. Das aus den Natrumſeen in Ungarn und in Afrika auswitternde Salz beſteht zum Theil aus anderthalb kohlenſaurem Natrum, es verwandelt ſich aber, wenn ſeine Auflöſung einige Zeit im Kochen erhalten wird, ganz in einfach kohlenſaures Salz. Das 1½fach kohlenſ. Salz iſt leichter als das 2fach und ſchwerer als das einfach kohlenſaure Natrum im Waſſer auflöslich. Es fatiſcirt nicht in der Luft, reagirt und ſchmeckt alkaliſch. Beſtandtheile: 3 At. Kohlenſäure, 2 At. Natrum und 4 At. Waſſer. Durch ſtarkes Erhitzen geht es in einfach kohlenſaures Salz zurück.

Calcaria carbonica. Carbonas calcicus. Kohlenſaure Kalkerde.

Die kohlenſaure Kalkerde findet ſich in der Natur ſehr reichlich verbreitet. In größter Menge iſt ſie im Mineralreich vorhanden, und Alles, was in der Mineralogie Kalk genannt wird, iſt kohlenſaure Kalkerde. Sie kommt kryſtalliſirt vor als Kalkſpath, häufiger aber ohne beſtimmte Geſtalt als Marmor, Kreide, Mondmilch u. ſ. w. Der durchſichtige kryſtalliſirte Kalkſpath, der reine weiße Marmor iſt reiner kohlenſaurer Kalk; einen weniger reinen kohlenſauren Kalk ſtellt die Kreide dar. Im Thierreiche findet ſich die kohlenſaure Kalkerde ebenfalls häufig; ſie macht daſelbſt die Hauptmaſſe der Schalthiergehäuſe (Auſtern ꝛc.) aus; desgleichen beſtehen größtentheils aus ihr, in Verbindung mit etwas phosphorſaurer Kalkerde und wenig Leim, die Krebsſteine, Eierſchalen, Corallen u. ſ. w. Künſtlich wird kohlenſaure Kalkerde erzeugt bei der Zerſetzung eines in Waſſer aufgelöſten Kalkſalzes durch kohlenſaure Alkalien und bei der Einwirkung der Kohlenſäure und der kohlenſauren Alkalien auf Kalkwaſſer oder mit Waſſer befeuchteten Ätzkalk.

Die kohlenſaure Kalkerde ſtellt im fein zertheilten Zuſtande ein weißes, geruch- und geſchmackloſes Pulver dar. Sie iſt in Waſſer kaum löslich; denn 1 Theil wird erſt von 16 bis 24 Tauſend Theilen Waſſers aufgelöſt; heißes Waſſer nimmt noch weniger davon auf; aber einige Salze, wie ſchwefel- und ſalzſaures Kali, befördern die Auflöſung derſelben. Im Glühfeuer verliert der kohlenſ. Kalk ſeine Kohlenſäure und wird ätzend; Hinzutreten von Waſſerdämpfen beſchleunigt die Entfernung der Kohlenſäure ſehr. Wird er in einem Schmelztiegel ſtark zuſammengedrückt, und dieſer verſchloſſen, ſo läßt er ſeine Kohlenſäure auch bei ſtarker Glühhitze nicht fahren, ſondern erweicht und ſchmilzt zu einer dem carrariſchen Marmor ähnlichen Maſſe zuſammen. Beſtandtheile: 1 At. Kohlenſäure und 1 At. Kalkerde.

Die kohlenſaure Kalkerde löſt ſich in wäßriger Kohlenſäure auf. Kalkwaſſer wird durch kohlenſaures Gas getrübt; durch mehr aber wieder ganz klar, wenn noch etwas deſt. Waſſer zugeſetzt wird. Dieſe Auflöſung der kohlenſauren Kalkerde in Kohlenſäure röthet Lakmus, wirkt aber auf Curcumä-

und Rhabarbarpapier gleich einem Alkali. So wie die Kohlenſäure des Waſſers wieder verdunſtet, ſondert ſich auch die kohlenſaure Kalkerde wieder ab. Faſt alle Quellwaſſer enthalten kohlenſaure Kalkerde vermittelſt freier Kohlenſäure aufgelöſt; werden nun dieſe Waſſer bis zum Sieden erhitzt, ſo entweicht die Kohlenſäure, und die ſich ausſcheidende kohlenſaure Kalkerde giebt zur Entſtehung des ſogenannten Pfannenſteins in den Theekeſſeln Gelegenheit.

In chemiſcher Hinſicht findet zwiſchen der kohlenſauren Kalkerde des Mineralreichs und jener des Thierreichs, zufällige Verunreinigungen abgerechnet, kein Unterſchied ſtatt; anders verhält es ſich aber in mediziniſcher Hinſicht, hier muß der thieriſchen Kalkerde der Vorzug eingeräumt werden. Die Auſterſchalen, Eierſchalen und Krebsſteine werden durch Kochen mit Waſſer und Abbürſten von allem anhängenden Schmutz befreit und nach dem Trocknen durch Stoßen oder Reiben in ein unfühlbares Pulver gebracht, welches als ſolches aufbewahrt wird; oder es wird mit Waſſer zu einem Brei angerührt und mittelſt eines Trichters zu kleinen Kügelchen gebracht.

Baryta carbonica. Carbonas baryticus. Kohlenſaure Baryt- oder Schwererde.

Die **kohlenſaure Baryterde** findet ſich in der Natur nur ſelten, indem man ſie bis jetzt nur in England, Oberſteiermark, Sibirien gefunden hat. Sie kommt daſelbſt theils kryſtalliſirt, theils in unregelmäßigen Stücken vor und wird **Witherit** genannt. Man bereitet ſie künſtlich durch Fällung mit kohlenſaurem Kali aus ihrer Auflöſung in Säuren oder am vortheilhafteſten auf die Weiſe, daß man eine filtrirte Auflöſung von Schwefelbaryum in Waſſer (S. Baryt.) mit einer Auflöſung von einem kohlenſauren Alkali vermiſcht, ſo lange, als ein weißer Niederſchlag — kohlenſaure Baryterde — entſteht, dieſen dann von der überſtehenden Flüſſigkeit trennt, mit heißem Waſſer auswäſcht, bis dieſes ganz geſchmacklos abläuft, ihn hierauf trocknet und aufbewahrt.

Die Baryterde hat eine große Neigung, unauflösliche Verbindungen einzugehen. Wird nun zu einem aufgelöſten Barytſalz eine Auflöſung eines kohlenſauren Alkalis geſetzt, ſo entſteht durch Austauſch der Beſtandtheile beider Salze kohlenſaure Baryterde und ein in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibendes, aus der Säure des zerſetzten Barytſalzes und dem Alkali beſtehendes, Neutralſalz. Beim Vermiſchen der Schwefelbaryumauflöſung mit einer kohlenſauren Alkalilöſung zieht das Baryum den Sauerſtoff und die Kohlenſäure des Alkaliſalzes an, damit kohlenſaure Baryterde bildend, und entläßt dafür an das Metall des Alkali den Schwefel, wodurch ein im Waſſer leicht auflösliches Schwefelmetall gebildet wird.

Die künſtlich dargeſtellte kohlenſaure Baryterde erſcheint als ein zartes weißes Pulver, welches geſchmacklos, feuerbeſtändig und nur in 4300 Th. kaltem Waſſer, in heißem aber etwas leichter löslich iſt. Die natürliche kohlenſ. Baryterde iſt dagegen faſt ganz in W. unlöslich. Sie läßt die Säure in der

Weißglühhitze nicht fahren; ſobald aber Waſſerdunſt über ſie hinſtreicht, erfolgt die Entbindung mit der größten Schnelligkeit und ſchon in geringerer Hitze, wobei die Erde zu Hydrat wird. Vermengt man die kohlenſaure Baryterde mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge zum Glühen, ſo wird durch die Reaction der Kohle die Kohlenſäure in Kohlenoxydgas verwandelt und Ätzbaryt erhalten. Die kohlenſaure Baryterde iſt auflöslich in kohlenſaurem Waſſer, welches $\frac{1}{830}$ Theil aufnimmt. Wird daher ein aufgelöſtes Barytſalz mit einer Auflöſung des ſauren kohlenſauren Kalis vermiſcht, ſo bleibt der entſtandene kohlenſaure Baryt, wenn hinlänglich Waſſer vorhanden iſt, in der überſchüſſigen Kohlenſäure aufgelöſt. Aus dieſer Auflöſung ſcheidet ſich der kohlenſaure Baryt wieder aus, wenn die Kohlenſäure durch Sieden oder Ausſtellen an die Luft entweicht. Schüttelt man eine Auflöſung des ſchwefelſauren Kalis oder ſchwefelſ. Natrums mit kohlenſaurer Baryterde, ſo zerlegen ſich dieſe Salze unter Austauſch ihrer Beſtandtheile in ſchwefelſaure Baryterde und in kohlenſaures Kali- oder Natrum, dagegen der umgekehrte Fall eintritt, wenn jene Salze mit Waſſer gekocht werden. In der Verwandtſchaft zur Kohlenſäure geht die Baryterde den Alkalien und andern Erden vor, daher dieſe kohlenſauren Verbindungen eine Zerſetzung erleiden, wenn ſie mit Ätzbaryt in Reaction kommen.

Die reine kohlenſaure Baryterde muß ſchön weiß, geſchmack- und geruchlos ſeyn, ſich in verdünnter Salz-, Salpeter- und Eſſigſäure unter Aufbrauſen vollſtändig auflöſen, und die entſtandenen Auflöſungen müſſen von Schwefelſäure weiß und ſo vollſtändig gefällt werden, daß die überſtehende Flüſſigkeit ſich in der Wärme ohne Rückſtand völlig verflüchtigen läßt. Metalliſche Verunreinigungen werden entdeckt, wenn die neutralen Auflöſungen der Erde in Säuren mit Schwefelwaſſerſtoff farbige Niederſchläge geben.

Magnesia carbonica. Carbonas magnesicus. Magnesia alba. Kohlenſaure Magneſia oder Talkerde. Weiße Magneſia.

Die Talkerde geht mit der Kohlenſäure 3 verſchiedene Verbindungen ein; ſie bildet ein baſiſches, ein neutrales und ein doppelt kohlenſaures Salz. Das erſtere iſt die officinelle kohlenſaure Talkerde, gewöhnlich weiße Magneſia genannt. Sie wird jetzt größtentheils fabrikmäßig dargeſtellt aus bitterſalzhaltigen Mineralwaſſern, ſo wie aus der Mutterlauge des Meeres und ſolcher Salzſoolen, welche ſalzſaure Talkerde aufgelöſt enthalten. Die Magneſia wird aus dieſen Flüſſigkeiten durch kohlenſaure Kaliauflöſung gefällt; oder wenn ſich in der Nähe ein Mineralwaſſer befindet, welches kohlenſaures Natrum enthält, kann auch dieſes als Fällungsmittel angewendet werden. In den Apotheken bedient man ſich zur Ausſcheidung der Magneſia des käuflichen Bitterſalzes; man löſt 1 Theil deſſelben in 6 Th. kochenden Waſſers auf, filtrirt die Auflöſung, bringt ſie zum Sieden und ſchüttet nun eine ebenfalls mit kochen-

dem Waſſer gefertigte und filtrirte Auflöſung von 1 Theil kohlenſauren Kalis in 6 Th. Waſſer hinzu, läßt hierauf das Gemenge unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel ½ Stunde lang ſieden, ſetzt das doppelte Volumen heißes Waſſer hinzu und bringt nun den Inhalt des Keſſels in ein reines hölzernes Gefäß, damit die ausgeſchiedene Erde ſich abſetzen kann. Sobald letzteres erfolgt iſt, wird die überſtehende Lauge abgegoſſen, der Niederſchlag mit heißem Waſſer ſo lange ausgewaſchen, bis alle Salztheile entfernt ſind, dann derſelbe noch feucht auf Druckpapier oder auf mit Leinwand bedeckte Rahmen gebracht und an einem mäßig warmen Ort getrocknet. In Fabriken wird der Magneſia die beſtimmte Form dadurch gegeben, daß man ſie noch feucht in hölzerne Formen bringt, die keinen Boden haben und auf einem abſorbirenden Körper, entweder Gyps oder breiten mäßig gebrannten Backſteinen, ſitzen. Das weiche Präparat wird mit einem Stück Holz oder Blech von der Größe der Öffnung der Form gelinde eingedrückt, ſo daß es dieſelbe vollkommen ausfüllt und keine hohlen Räume bleiben. Sobald die Stücke von der Form abgenommen werden können, ſtürzt man ſie um, ſo daß ſich der abſorbirende Körper des Waſſers ſo ſchnell als möglich bemächtigen kann, und damit die Theilchen der Magneſia durch ihr eignes Gewicht nicht zuſammenbacken. Die Leichtigkeit der Magneſia hängt gar ſehr von der Schnelligkeit dieſer Handgriffe ab und von dem darauf erfolgenden raſchen Austrocknen in einer geheitzten Trockenkammer. Nach vollkommenem Austrocknen werden die einzelnen Stücke von aller fremdartigen, die Oberfläche derſelben verunreinigenden Materie ſorgfältig gereiniget. Wenn die Magneſia recht weiß und locker erſcheinen ſoll, ſo müſſen auch die Auflöſungen beider Salze — des Bitterſalzes und des kohlenſauren Kalis — ſehr verdünnt ſeyn und kochend mit einander gemiſcht werden. Iſt die noch feuchte Magneſia einer ſtarken Froſtkälte ausgeſetzt geweſen, und thaut ſie nachher in einer warmen Stube wieder auf, ſo zerfällt ſie in ein überaus leichtes, ſchönes, zartes Pulver. Die Magneſia fällt aber körniger und ſchwerer aus, wenn die Auflöſungen der beiden Salze im concentrirten Zuſtande zuſammenkommen. Bucholz hatte angegeben, daß die Magneſia von der größten Leichtigkeit ausfalle, wenn die Fällung derſelben aus dem Bitterſalz durch im Überſchuß zugeſetztes kohlenſaures Natrum geſchehe, und die Auflöſungen beider Salze kalt zuſammengegoſſen würden, daß aber das Präparat dichter und ſchwerer ausfalle, wenn kein überſchüſſiges Natrum vorhanden ſey, und das Gemiſch ½ Stunde ſiedend auf einander wirke. Das Natrum hat aber die Eigenſchaft, ſich mit der kohlenſauren Magneſia zu einem Doppelſalze zu verbinden, wenn mehr davon vorhanden iſt, als die Zerlegung des Bitterſalzes erfordert; dieſes Doppelſalz wird durch Kochen nicht zerſetzt, und nur äußerſt langſam erſt beim Auswaſchen, und bleibt daher der Magneſia beigemiſcht. Will man ſich jedoch des kohlenſauren Natrums zur Zerſetzung des Bitterſalzes bedienen, ſo muß man von demſelben etwas weniger nehmen, als zur totalen Zerſetzung des Bitterſalzes erforderlich iſt, um die Entſtehung der kohlenſauren Natrum-Magneſia zu verhindern. Da 14 Th. kohlenſaures Natrum 12 Th. Bitterſalz er-

fordern zur Zerlegung, ſo wird jener Zweck erreicht, wenn auf dieſe Quantität nur 13 Th. genommen werden. Auch das kohlenſaure Kali bildet mit der Magneſia ein ähnliches Doppelſalz; aber dieſe Verbindung iſt ſo leicht zerſetzbar, daß ſie ſchon bei Behandlung mit Waſſer in ihre Beſtandtheile zerfällt.

Die weiße Magneſia kommt meiſtens in blendend weißen, mehr oder weniger leichten, feſten, aber nicht harten Stücken vor, die bei ſanftem Druck ſich etwas zuſammendrücken laſſen, beim Zerbrechen aber wie Stärke knacken, oder ſie erſcheint auch als ein äußerſt lockeres Pulver, welches zwiſchen den Fingern eben das Gefühl, als der Puder, hervorbringt. Die ſchwerere Magneſia fühlt ſich mehr feinſandig, körnig, pulverförmig an, hat aber bei der Rezeptur den Vortheil, daß ſie ſich mit andern Pulvern ſchneller und gleichförmiger vermiſchen läßt, als die leichte, dahingegen dieſe ſich mehr unter Mixturen oder zum Gebrauch für ſich eignet. Sie iſt geruch- und geſchmacklos, reagirt kaum oder nur ſehr ſchwach alkaliſch und löſt ſich leichter im kalten (1 Th. in 2500 Th.), als heißen Waſſer (1 Th. in 9000 Th.) auf. In verdünnter Schwefelſäure iſt ſie leicht auflöslich, ohne daß ein Rückſtand bleibt oder die Auflöſung trübe erſcheint. Mit den Säuren bildet die Talkerde bitter ſchmeckende Salze; daher auch ihr Name Bittererde. Die weiße Magneſia verliert ſchon in gelinder Glühhitze ihre Kohlenſäure und ihr Waſſer. Sie beſteht in 100 Th. aus 44,641 Talkerde, 35,738 Kohlenſäure und 19,621 Waſſer. Als baſiſches Salz kann ſie auch angeſehen werden, als aus 2 At. Talkerde, 1½ At. Kohlenſäure und 2 At. W. beſtehend. Berzelius betrachtet ſie jedoch zuſammengeſetzt aus 3 At. neutraler kohlenſaurer Talkerde und 1 At. Talkerdehydrat. Anfangs wurde die Magnesia alba aus der Salpetermutterlauge dargeſtellt, die man entweder zur Trockne abdunſtete, bis zum Glühen erhitzte, den trocknen Rückſtand mit Waſſer auslaugte und trocknete, oder die man mit Pottaſchenauflöſung ſo lange verſetzte, als noch ein Niederſchlag erfolgte. Man nannte ſie Magnesia nitri; ſie war aber bedeutend mit Kalkerde, Thonerde und Gyps verunreiniget, da die Salpetermutterlauge außer wenig ſalzſaurer Talkerde viele anderweitige erdige Salze enthält. Den Namen Magnesia muriatica, womit die weiße Magneſia auch wohl zuweilen noch bezeichnet wird, hat ſie von ihrer Darſtellung aus der Mutterlauge der Salzſoolen bekommen. Früher wurde die in England verfertigte Magneſia (Magnesia anglica) ihrer beſondern Leichtigkeit und Reinheit wegen vorzüglich geſchätzt; jetzt iſt dieſer Vorzug längſt verſchwunden, da die in deutſchen Fabriken dargeſtellte Magneſia jener in allen Eigenſchaften gleich kommt. Aus der zuerſt von der ausgeſchiedenen Magneſia getrennten Flüſſigkeit, die das durch Austauſch der Beſtandtheile der zuſammengebrachten Auflöſungen des Bitterſalzes und des kohlenſauren Kalis entſtandene ſchwefelſaure Kali enthält, kann das letztere Salz durch Verdunſten und Kryſtalliſiren der Lauge gewonnen werden, wenn vorher das noch in derſelben befindliche freie Kali mit Schwefelſäure geſättigt wurde.

Neutrale kohlenſaure Talkerde kommt im Mineralreiche als eine weiße oder gefärbte erdige Maſſe vor, die Magneſit genannt wird, ſeltner in Kryſtallen, in welcher Form ſie der kryſtalliſirten kohlenſauren Kalkerde ähnlich iſt. Künſtlich erſcheint ſie in Kryſtallen, wenn die Auflöſung der zweifach kohlenſauren Talkerde der freiwilligen Verdampfung ausgeſetzt iſt, wo mit dem Waſſer die Hälfte der Kohlenſäure verfliegt, und das Salz in kleinen 6ſeitigen Prismen anſchießt. Dieſe Kryſtalle ſind die neutrale kohlenſaure Talkerde, die aus 1 At. Kohlenſäure, 1 At. Talkerde und 3 At. Waſſer beſteht. In trockner Luft verliert die kryſtalliſirte kohlenſaure Kalkerde ihr Waſſer, wird milchweiß, undurchſichtig, behält aber die Form und die Kohlenſäure. Wird die neutrale kohlenſaure Talkerde mit kaltem Waſſer übergoſſen, ſo zerfällt ſie in zweifach kohlenſaure Talkerde, welche ſich auflöſt, und in baſiſche kohlenſaure Talkerde (weiße Magneſia), welche als unauflöslich zurückbleibt; kochendes Waſſer verwandelt ſie in dieſelbe Verbindung, ohne etwas aufzulöſen, unter Entwickelung von Kohlenſäuregas.

Die zweifach kohlenſaure Talkerde findet ſich in einigen kohlenſauren Waſſern, kann aber nicht in feſter Form dargeſtellt werden. Man erhält ſie, wenn man die baſiſche kohlenſaure Talkerde in wäſſeriger Kohlenſäure auflöſt, oder eine Auflöſung des Bitterſalzes mit einer Auflöſung von zweifach kohlenſaurem Kali oder Natrum verſetzt, wo beide Salze ſich zwar gegenſeitig zerſetzen, aber ſo viel Kohlenſäure vorhanden iſt, daß 2fach kohlenſaure Talkerde entſteht, die mit dem neugebildeten ſchwefelſauren Salze aufgelöſt bleibt. Die Auflöſung der doppelt kohlenſauren Kalkerde ſchmeckt bitter, röthet Lakmus, reagirt aber auf Veilchenſaft und Curcumäpapier alkaliſch. Sie ſcheidet ſich bis zum Sieden erhitzt in baſiſch kohlenſaure Magneſia, die zu Boden ſinkt und in Kohlenſäure, die gasförmig entweicht. Wird ſie dem Einfluß der Luft ausgeſetzt, ſo kryſtalliſirt daraus neutrale kohlenſaure Talkerde, wobei ebenfalls Kohlenſäure ſich verflüchtiget.

Es iſt nun auch erklärlich, warum beim Fällen des Bitterſalzes mit kohlenſaurem Alkali nicht, wie man erwarten ſollte, die neutrale kohlenſ. Magneſia, ſondern das baſiſche Talkerdeſalz entſteht. Die neutrale kohlenſ. Magneſia erleidet nemlich, ſobald ſie mit Waſſer in Berührung kommt, die oben angeführte Zerſetzung in baſiſches und 2fach kohlenſaures Salz. Damit nun letzteres ebenfalls in baſiſches Salz zerſetzt werde, muß die Talkerde im Kochen mit kohlenſaurem Alkali gefällt und das Kochen ziemlich lange fortgeſetzt werden, um die Zerlegung vollkommen zu bewerkſtelligen. Geſchieht die Fällung des Talkerdeſalzes durch das kohlenſaure Alkali ohne Anwendung von Wärme, ſo bleibt, wie bereits erwähnt, ein Theil Magneſia als 2fach kohlenſaure Talkerde aufgelöſt, die folglich verloren gehen würde.

Eine reine Magnesia alba darf mit Waſſer angerührt und zwiſchen Curcumäpapier gelegt, daſſelbe nicht röthen, auch dem mit ihr gekochten Waſſer keinen ſalzigen Geſchmack oder die Eigenſchaft mittheilen, Baryt- und Silberſalze zu fällen, indem ſie ſonſt mit kohlenſaurem Alkali, ſchwefel- und

ſalzſauren Salzen verunreiniget ſeyn würde. In verdünnter Schwefelſäure muß ſie ſich vollkommen auflöſen; bleibt ein Theil liegen oder fällt ein Theil aus der Auflöſung wieder zurück, ſo daß erſt durch viel zugeſetztes kochendes Waſſer eine vollſtändige Auflöſung erfolgt, ſo enthält ſie Kalkerde oder Gyps. Die mit deſtillirtem Waſſer verdünnte ſchwefelſaure Auflöſung darf auch weder von 2fach kohlenſaurem Kali, noch von Sauerkleeſäure getrübt oder gefärbt werden, welches ebenfalls Verunreinigung mit Kalkerde anzeigen würde. Kieſelerde, die der Magneſia dadurch beigemengt werden kann, wenn zur Fällung eine kieſelerdehaltige Kaliauflöſung angewendet wurde, bleibt bei der Auflöſung der Magneſia in verdünnter Salpeterſäure im gallertartigen Zuſtande zurück. Thonerde gibt ſich zu erkennen, wenn in der ſchwefelſauren Magneſia-Auflöſung auf Zuſatz von wenig Kali Alaunkryſtalle entſtehen. Eiſengehalt offenbart ſich, wenn die Auflöſung in verdünnter Salzſäure mit Gallustinktur einen blauſchwarzen Niederſchlag erzeugt; auch nimmt eine ſolche Magneſia beim Glühen eine gelbe Farbe an. Beigemengtes Stärkemehl gibt mit kochendem Waſſer Kleiſter. Auch hat ſich in einer käuflichen Magneſia einmal Selen gefunden. Dieſe Magneſia wurde durch Glühen roth und hinterließ in Salzſäure aufgelöſt einen Rückſtand, der beim Verbrennen rettigartig roch, ſich in Königswaſſer auflöſte und durch ſchwefligſaures Ammoniak gefällt wurde, folglich alle Eigenſchaften von Selen hatte.

Die Magnesia alba entwickelt aus dem Salmiak Ammoniak und zerſetzt auch die offizinellen metalliſchen Salze; ſind letztere im Waſſer unauflöslich, ſo erfolgt die Zerſetzung nur dann, wenn ſie mit der Magneſia unter Zuſatz von Waſſer zuſammengerieben werden.

Ferrum carbonicum. Carbonas ferricus. Kohlenſaures Eiſen.

Die gasförmige Kohlenſäure greift das Eiſen nicht an; die tropfbarflüſſige löſt hingegen daſſelbe vollſtändig auf. Die Auflöſung enthält daſſelbe als Oxydul und im doppelt kohlenſauren Zuſtande; als ſolches iſt es auch in den eiſenhaltigen Mineralwaſſern aufgelöſt enthalten, kann aber nicht in feſter Form dargeſtellt werden. Das neutrale Eiſenoxydul iſt als Arzneimittel aufgenommen und bildet ſich, wenn ein im Waſſer aufgelöſtes Eiſenoxydulſalz mit einer Auflöſung eines kohlenſauren Alkalis zuſammen kommt. Es findet ſich auch ſchon gebildet im Mineralreiche, als Eiſenſpath kryſtalliſirt, der von weißer, gelber oder ſchwarzer Farbe vorkommt. Die Darſtellung des künſtlichen neutralen kohlenſauren Eiſenoxyduls iſt mit ſehr vielen Schwierigkeiten verbunden wegen der überaus großen Neigung des Oxyduls, im feuchten Zuſtande in Oxyd überzugehen. Hauptbedingung bei ſeiner Bereitung iſt, den Zutritt der Luft möglichſt abzuhalten. Es ſind verſchiedene Vorſchriften zu ſeiner Darſtellung vorhanden, die bald mehr bald weniger ein reines Präparat liefern. 1.) Man gieße in eine mit Kohlenſäuregas gefüllte Flaſche

eine heiße Auflöſung von 12 Th. oxydfreien ſchwefelſauren Eiſenoxyduls und ſetze ſogleich eine ebenfalls heiße Auflöſung von 9 Th. doppelt kohlenſaurem Natrum hinzu. Der ſich abſetzende weiße Niederſchlag iſt nun durch ein mit heißem Waſſer genäßtes Filter von der Flüſſigkeit zu trennen, ſchnell einigemal mit kochendem (luftfreien) Waſſer auszuwaſchen, zwiſchen vielfach zuſammengelegtem Fließpapier ſtark auszupreſſen und zu trocknen. Das Trocknen läßt ſich am Beſten auf die Art bewerkſtelligen, daß man das Filter nebſt Inhalt dick mit heißer Habergrütze umſchüttet, welche als eine im hohen Grade hygroscopiſche Subſtanz das Austrocknen des Präparats ſehr beſchleunigt. Das völlig trockne Salz iſt in kleinen luftdicht verſchloſſenen Gläſern zum Gebrauche aufzubewahren. Das kohlenſaure Eiſenoxydul fällt faſt weiß aus, (welche Farbe es auch eigentlich beſitzen ſollte), wenn das Abfiltriren und Auswaſchen deſſelben in einer Atmoſphäre von kohlenſaurem Gas, z. B. in einem mit Kohlenſäuregas gefüllten Faſſe verrichtet und ſo der Einfluß der atmoſphäriſchen Luft möglichſt abgehalten wird. Daum in Würzburg befolgt beim Trocknen des kohlenſauren Eiſenoxyduls ein ſinnreiches Verfahren; er bringt nemlich das gut ausgewaſchene und zwiſchen Leinwand gepreßte Präparat in feſten Stücken in eine Schweinsblaſe, verbindet dieſe luftdicht und hängt ſolche im Winter in die Nähe des Ofens, im Sommer aber an einen ſonnigen Ort, bis das Präparat vollkommen trocken geworden. (Buchn. Rep.)

2.) Buchner bedient ſich zur Darſtellung des kohlenſauren Eiſenoxyduls des Eiſenchlorürs, deſſen Auflöſung er mit einem Überſchuß von kohlenſaurem Ammoniak zerlegt, die Flaſche zur Abhaltung der Luft feſt verſchließt und den Niederſchlag ſich ablagern läßt. Sobald dies geſchehen iſt, wird das überſtehende Waſſer abgegoſſen, der Niederſchlag mit ausgekochtem Waſſer ausgewaſchen und derſelbe auf ein Filter gebracht. Zur ſchnellern Entfernung des anhängenden Waſſers, welches vorzüglich die Umwandelung des Oxyduls in Oxyd befördert, wird nun der Niederſchlag auf dem Filter nochmals, aber mit Alkohol, ausgewaſchen, dann ſogleich zwiſchen Fließpapier ausgepreßt und an warmer Luft getrocknet. 3.) Wilkens (Ann. der Pharm. X S. 86) fällt eine kochende Auflöſung des reinen Eiſenvitriols mit etwas überſchüſſigem kohlenſauren Natrum, kocht das Gemenge ſo lange, bis der anfangs gallertartige Niederſchlag pulverförmig geworden, bringt hierauf das Ganze auf einen leinenen Beutel, krazt den mit der Luft in Berührung kommenden Niederſchlag anfangs mit einem eiſernen Spatel ab und hält denſelben ſo viel wie möglich unter der Flüſſigkeit. Nach gutem Ablaufen der Flüſſigkeit wird die dünne Oxydlage von der Oberfläche abgenommen, und das übrige kohlenſaure Eiſenoxydul in einer Realſchen Preſſe mit deſt. Waſſer ſo lange ausgeſüßt, bis Barytauflöſung in dem Durchgelaufenen keine Trübung mehr erzeugt, wozu aber lange Zeit gehört; hierauf wird das Präparat raſch in einen papiernen Beutel, dieſer wieder in eine angefeuchtete Blaſe gegeben und feſt zugebunden. Das Ganze bleibt nun einer Temperatur von 50—60 R. ſo lange ausgeſetzt, als noch Gewichtsverluſt erfolgt, (wozu wenigſtens 5—6 Wochen erforderlich ſind) worauf dann das Präparat aus dem

Beutel genommen und aufbewahrt wird. Moldenhauer (Geigers Magazin XXXI S. 220) zerſetzt das ſchwefelſaure Eiſenoxydul mit kohlenſ. Ammoniak, füllt das Gefäß mit heißem deſt. Waſſer bis zum Pfropfen, läßt den Niederſchlag abſetzen, ſüßt ſolchen mehrmals mit Waſſer aus, bringt ihn dann auf ein Filter von grobem Löſchpapier, legt dieſes zuſammen, umwickelt es mit einem mit Äther befeuchteten leinenen Lappen und preßt es ſtark aus; das Präparat wird dann unter der Glocke einer Luftpumpe völlig getrocknet.

Das kohlenſaure Eiſenoxydul iſt im friſch gefällten Zuſtande weiß, verändert ſich aber ſchnell ins grünlich blaue und wird beim Trocknen, indem dabei immer auch bei der ſorgfältigſten Behandlung etwas Oxyd entſteht, von dunklerer Farbe erhalten. Buchner erhielt es von brauner Farbe, Wilkens von grauer und Moldenhauer von weißgrüner Farbe. Als Wilkens das kohlenſaure Eiſenoxydul zu früh, ſo daß es nur ſcheinbar trocken war, aus der Blaſe genommen hatte, zerſetzte es ſich beim Zerreiben augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwickelung. Das ſcharf getrocknete Präparat verliert an der Luft nur langſam ſeine Kohlenſäure; es zerſetzt ſich dann auch, mit Waſſer angefeuchtet, nur langſam. Mit Säuren muß es ſtark aufbrauſen und die Auflöſung eine grünliche, nur wenig ins gelbliche übergehende, Farbe beſitzen. Es iſt in Waſſer und Alkohol unauflöslich, löſt ſich aber in kohlenſaurem Waſſer auf und zerſetzt ſich beim Glühen in einer pyropneumatiſchen Glasröhre in Kohlenoxydgas und kohlenſaures Gas, wobei ſchwarzes magnetiſches Eiſenoxydul im Rückſtande bleibt. Das kohlenſaure Eiſenoxydul beſteht im reinen Zuſtande aus gleichen Atomen Kohlenſäure und Eiſenoxydul. Das natürliche kohlenſaure Eiſenoxydul (der Eiſenſpath) verwandelt ſich an der feuchten Luft nur langſam unter Verluſt der Kohlenſäure in Eiſenoxydhydrat.

Um ein gleich bleibendes Präparat zu erhalten, muß man es in der Blaſe möglichſt austrocknen, hierauf zerreiben, durchſieben, und in einem mit Papier bedeckten Gefäß einige Tage dem Einfluß der trocknen Luft ausgeſetzt laſſen, wobei es zwar etwas Kohlenſ. verliert und eine mehr bräunliche Farbe annimmt, allein es erleidet dann nach dem Dispenſiren keine Veränderung mehr, welches außerdem der Fall iſt und Mißtrauen von Seiten des Kranken erregen kann.

Das doppelt kohlenſaure Eiſenoxydul, welches nur im aufgelöſten Zuſtande beſtehen kann, ſchmeckt dintenartig zuſammenziehend, wird beim Sieden zerſetzt, und an der Luft ſtehend ſcheidet ſich Eiſenoxydhydrat aus, wobei die Kohlenſäure gasförmig entweicht. Es reduzirt das Goldchlorid und wird von Gallustinktur nach und nach blauſchwarz gefärbt. Es beſteht aus 1 At. Eiſenoxydul und 2 At. Kohlenſäure. Die natürlichen kohlenſauren Eiſenwaſſer enthalten entweder nur ſo viel Kohlenſäure, um mit dem Eiſenoxydul das 2fach kohlenſaure Salz darzuſtellen, oder die Kohlenſäure iſt in einem bedeutenden Übermaaß in denſelben enthalten, in welchen letztern dann auch das 2fache Eiſenſalz viel feſter gebunden iſt, ſo daß viele dergleichen Waſſer, erſt

wenn ſie längere Zeit an der Luft geſtanden, ihren Eiſengehalt verloren haben.

Mit dem Eiſenoxyd geht die Kohlenſäure eine nur ſchwache Verbindung ein; wird eine Eiſenoxydſalzauflöſung durch kohlenſaures Kali gefällt, ſo enthält der Niederſchlag kaum eine Spur von Kohlenſäure. Das beim Zutritt der Luft getrocknete und dadurch in Oxyd übergegangene kohlenſ. Eiſenoxydul enthält jedoch noch ſo viel Kohlenſäure, daß es, wiewohl nur ſchwach, mit Säuren aufbrauſt; beim ſcharfen Austrocknen verliert es aber alle Kohlenſäure. Der Eiſenroſt, der durch die Feuchtigkeit der Luft ſich aus dem Eiſen erzeugt, iſt aber ein baſiſches kohlenſaures Eiſenoxyd. Derſelbe löſt ſich in Säuren mit Aufbrauſen auf und gibt in einer Deſtillirgeräthſchaft erhitzt, kohlenſaures Gas in Verbindung mit Waſſerdämpfen.

Plumbum carbonicum. Carbonas plumbicus.
Kohlenſaures Bleioxyd.

Weder die gasförmige, noch die mit Waſſer verbundene Kohlenſäure greift das metalliſche Blei an; die Bleioxyde ziehen aber aus der Luft mit Feuchtigkeit auch Kohlenſäure an, und das mit kohlenſauren Alkalien aus den Bleiſalzen gefällte Bleioxyd iſt mit Kohlenſäure verbunden. Blei, lange dem Waſſer und der Luft ausgeſetzt, bekommt einen weißen Beſchlag von kohlenſaurem Bleioxyde. Die Kohlenſäure zerlegt auch den Bleieſſig theilweiſe und ſcheidet kohlenſaures Bleioxyd daraus ab. Wenn metalliſches Blei den Dünſten der Eſſigſäure ausgeſetzt wird, ſo wird es dadurch in kohlenſaures Blei verwandelt, indem die Eſſigſäure hierbei eine Zerlegung erfährt und ſowohl den Sauerſtoff als die Kohlenſäure zur Bildung des kohlenſauren Bleies liefert. Im gewöhnlichen Leben erhält dieſes Salz den Namen Bleiweiß (Cerussa), und da es früher ausſchließlich in Venedig bereitet wurde, nannte man es auch venetianiſches Bleiweiß. Es gibt 2 Bereitungsarten. Die älteſte, auch jetzt noch am häufigſten befolgte Methode beſteht darin, daß man Blei in dünne Platten geſtreckt, ſpiralförmig mit Zwiſchenräumen aufrollt und den Dünſten heißen Eſſigs ausſetzt. Die Rolle ruht hierbei ſenkrecht auf einem hölzernen Kreuze in thönernen Töpfen, welche mit Eſſig nur ſo weit gefüllt ſind, daß er die Bleirolle nicht erreicht. Die Töpfe ſind mit Bleiplatten verſchloſſen und in Kaſten geſchichtet, welche in Pferdemiſt, Lohe oder friſchen Dünger gegraben werden, wo durch die ſich entwickelnde Wärme der Eſſig in Dampf verwandelt wird. Die Erhitzung kann auch zweckmäßiger durch einen eigenen Ofen geſchehen. Nach einiger Zeit findet ſich die Oberfläche des Bleies mit einer Rinde von Bleiweiß bedeckt, die man abklopft und mit ſtählernen Meiſſeln abkratzt. Das unzerſetzte Blei iſt wieder einzuſetzen und derſelben Behandlung zu unterwerfen, bis es völlig in kohlenſaures Blei verwandelt worden iſt. Nach der 2ten Methode läßt man in baſiſch eſſigſaure Bleioxydlöſung (dargeſtellt aus Bleizuckerlöſung, die ſo lange mit Bleiglätte gekocht wurde, als ſich davon auflöſte) ſo lange kohlenſaures

Gas treten, als ein Niederſchlag von kohlenſ. Blei entſteht, kocht die vom Niederſchlag abgeſonderte Flüſſigkeit wieder mit Bleiglätte, leitet dann neuerdings Kohlenſäure durch die Bleilöſung und wiederholt dieſes Verfahren bis zur Aufarbeitung der Materialien. Das kohlenſaure Gas, welches brennende Kohlen liefern, oder dasjenige, welches ſich bei der geiſtigen Gährung erzeugt, kann hierzu benutzt werden; auch hat man verſucht, die aus kohlenſäurehaltigen Quellen ſich entbindende Kohlenſ. zur Fällung des Bleiweißes anzuwenden; doch erſcheint in dieſem Fall der Präcipitat nur dann vollkommen weiß, wenn das Gas vorher durch eine heiße verdünnte ſaure Bleizuckerlöſung ſtreicht, welche die geringen Spuren von Schwefelwaſſerſtoff entfernt, die dem kohlenſauren Gaſe ſehr oft beigemiſcht ſind, und welche die weiße Farbe des Präparats beeinträchtigen würden. Die Kohlenſäure verwandelt das baſiſch eſſigſaure Bleioxyd, ſich mit einem Theil des Oxydes zu Bleiweiß verbindend, in neutrales eſſigſaures Salz (Bleizucker), das dann durch Kochen mit Glätte wieder in baſiſches Salz zurückgeführt wird. Es bildet ſich auch Bleiweiß, wenn feingepulverte Glätte mit wäßriger Löſung von kohlenſ. Kali und etwas Eſſig lange der Luft ausgeſtellt bleibt. So wie auch Bleiweiß entſteht, wenn 5 Th. geröſtete und feingepulverte Bleiglätte mit 1 Th. Kochſalz und einer zureichenden Menge Waſſer zu einem Brei angemacht werden; hierauf wird dieſer Brei in flachen Schüſſeln unter öfterem Umrühren der Luft ausgeſetzt und, nachdem er ſchön weiß geworden iſt, ausgelaugt, getrocknet und verpackt. Es entſteht hier zuerſt baſiſches Chlorblei, und Natrum ſcheidet ſich aus: das letztere zerlegt, nachdem es Kohlenſäure angezogen hat, durch doppelte Wahlverwandtſchaft das baſiſche Chlorblei; dadurch entſteht kohlenſaures Bleioxyd und Kochſalz, wovon ſich das letztere ablaugen läßt.

Das nach der erſten Methode bereitete Bleiweiß iſt eine matte, los zuſammenhängende oder pulverige ſchwere Maſſe. Die zuſammenhängenden aus übereinander geſchichteten Lamellen beſtehenden Stücke, die bei dem Abklopfen der Bleiplatten abſpringen, heißen Schieferweiß. Das nach der 2ten Methode dargeſtellte Bleiweiß iſt pulverig. Wird dieſes oder das feingeriebene Schieferweiß mit Gummiwaſſer angerieben und in viereckige Tafeln geformt, ſo macht es das Farbematerial aus, das im Handel unter dem Namen Cremnitzerweiß vorkommt. Das gewöhnliche Bleiweiß iſt mehr oder weniger mit Kreide oder Schwerſpath, auch wohl Gyps, verſetzt. Das Bleiweiß wird mit dieſen Zuſätzen auf einer Mühle fein gemahlen und in kleine kegelförmige Hüte geformt. Im Handel unterſcheidet man mehrere Sorten Bleiweiß. Das Holländiſche iſt nie völlig weiß, weil durch die Art der Erwärmung immer etwas Schwefelwaſſerſtoffgas entſteht, welches der weißen Farbe Eintrag thut. Das engliſche dagegen, bei welchem wahrſcheinlich eine andere Art der Erwärmung ſtatt findet, iſt von ganz weißer Farbe. Am wenigſten weiß iſt das deutſche Bleiweiß; auch hat es oft $\frac{1}{2}$ fremden Zuſatz.

Das Bleiweiß iſt von beträchtlicher Schwere, an den Fingern und auf dem Papier ſtark abfärbend. Das damit beſtrichene Papier gibt, an einem

Lichte entzündet, kleine Bleikügelchen, indem das Oxyd durch die Kohle des Papiers reduzirt wird. Das Bleiweiß iſt ferner leicht zerbrechlich, in ſeinen kleinſten Theilchen ſtaubartig, geruch= und geſchmacklos, ſo wie im Waſſer faſt unauflöslich, wenn es ſorgfältig ausgewaſchen worden war. In Salpeter= und Eſſigſäure iſt es völlig auflöslich, mit welchen Säuren es kryſtalliſirbare Salze gibt. Beim Glühen verwandelt es ſich mit Verluſt der Kohlenſäure erſt in Maſſikot oder Bleigelb, dann bei langſamem Fortglühen in Mennige, und zuletzt fließt es in einem ſtärkern Feuer, wie alle Bleioxyde, zu einem durchſichtigen ſehr flüſſigen Glaſe, welches wie Waſſer durch den Tiegel dringt. Vor dem Löthrohre wird es leicht zu metalliſchem Blei reducirt, welches auch geſchieht, wenn man daſſelbe mit Öl angeknetet oder mit der Hälfte Kali und ¼ Kohle vermengt in einem Tiegel glüht. Ätzkalienauflöſung löſt das Bleiweiß im Kochen auf, und die Auflöſung ſetzt beim Erkalten kleine, ſilberweiße Schuppen ab, die ſich am Lichte grau färben. Die Anziehung des Bleioxyds zur Kohlenſäure iſt faſt eben ſo groß, als der der feuerbeſtändigen Alkalien; denn das Bleioxyd entzieht auf naſſem Wege dem kohlenſauren Kali und Natrum zum Theil die Kohlenſäure, ſo wie auf der andern Seite die Ätzkaliflüſſigkeit dem kohlenſauren Bleioxyd Kohlenſäure raubt. Salpeterſaure Kalkerde und kohlenſaures Bleioxyd zerſetzen ſich gegenſeitig; es kryſtalliſirt ſalpeterſaures Bleioxyd, während ſich kohlenſaure Kalkerde ausſcheidet. In fetten Ölen iſt das Bleiweiß in der Wärme auflöslich; es entſtehen daraus die Bleipflaſter; doch iſt hierzu nur ein ganz reines Bleiweiß tauglich. Das gewöhnliche Bleiweiß dient als Malerfarbe, und es iſt die einzige weiße Farbe, die in der Ölmalerei angewendet wird; zu dieſem Behuf iſt ein mit Kreide und Schwerſpath vermengtes Bleiweiß eben ſo tauglich, wie reines kohlenſaures Bleioxyd. Es zieht aber ſowohl für den Farbenreiber als für den Maler große Beſchwerden nach ſich; auch iſt es höchſt ungeſund, in einem Zimmer zu wohnen, in welchem das Getäfel mit dieſer Farbe friſch angeſtrichen iſt.

Ein zum medeziniſchen und chemiſchen Gebrauch beſtimmtes kohlenſaures Bleioxyd läßt ſich aus dem Bleizucker durch Fällen mit einer kohlenſauren Alkaliauflöſung darſtellen. Der Bleizucker wird hierzu in der erforderlichen Menge deſtill. Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und ſo lange mit einer hellen Auflöſung von kohlenſaurem Natrum verſetzt, als ein weißer Präcipitat ſich ausſcheidet. Derſelbe muß auf dem Filter zu wiederholten Malen mit heißem deſt. Waſſer ausgewaſchen, dann getrocknet und als reines kohlenſ. Bleioxyd aufbewahrt werden. Das kohlenſaure Bleioxyd wird auch als Nebenprodukt gewonnen bei Darſtellung der eſſigſauren Alkalien mittelſt Zerlegung des Bleizuckers. Es findet ſich auch natürlich als Weißbleierz in farbloſen durchſichtigen Kryſtallen. Das kohlenſaure Bleioxyd iſt zuſammengeſetzt aus 1 At. Bleioxyd und 1 At. Kohlenſäure; ein ſolches neutrales Bleiſalz wird aber nur aus den auflöslichen Bleiſalzen durch kohlenſaure Alkalien dargeſtellt. Das gewöhnliche im Großen dargeſtellte Bleiweiß beſteht dagegen im reinen Zuſtande aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Kohlenſäure, iſt daher ein

baſiſch kohlenſaures Salz und enthält auch ſtets etwas eſſigſaures Bleioxyd in ſeiner Miſchung, das durch Waſſer nicht auszuwaſchen iſt. Von letzterer Beimiſchung iſt aber dasjenige Bleiweiß frei, welches durch Kohlenſäure aus dem Bleieſſig dargeſtellt wurde. Das neutrale kohlenſaure Bleioxyd verhält ſich übrigens dem baſiſchen Salz gleich, taugt jedoch nicht zur Pflaſterbereitung, indem die Pflaſtermaſſe keine Conſiſtenz erlangt, ſondern ſchmierig bleibt. Es erlangt aber dieſe Eigenſchaft, wenn es mit der Hälfte Bleioxyd (Glätte) verſetzt wird.

Ein von fremden Beimengungen freies Bleiweiß hinterläßt bei ſeiner Reduktion vor dem Löthrohre keinen Rückſtand, ſondern verwandelt ſich ganz in metalliſches Blei. Schwerſpath, Gyps und weißer Thon bleiben bei der Auflöſung des Bleiweißes in verdünnter Salpeterſäure ungelöſt zurück; vorhandene Kreide geht aber in die Auflöſung mit über. Wird die ſalpeterſaure Flüſſigkeit zur Trockne verdunſtet und mit Alkohol digerirt, ſo löſt ſich die entſtandene ſalpeterſaure Kalkerde auf; das ſalpeterſaure Bleioxyd bleibt dagegen, da es im Alkohol unauflöslich iſt, im Rückſtande. Nach Verdunſten des Alkohols wird die ſalpeterſaure Kalkerde als ein zerfließliches Salz erhalten. Es ſollen auch weißgebrannte Knochen dem Bleiweiße beigemengt worden ſeyn; wird die ſalpeterſaure Auflöſung eines ſolchen Bleiweißes mit Ammoniak gefällt, ſo verbindet ſich dieſes mit der Phosphorſäure aus den Knochen und bleibt mit dem ſalpeterſ. Ammoniak aufgelöſt. Beim Verdunſten der Auflöſung zur Trockne und bei Glühen des Rückſtandes in einem Porcellantiegel bleibt verglaſte Phosphorſäure zurück; 40 Theile derſelben zeigen 100 Theile gebrannte Knochen an. Es ſoll auch ſchon ſchwefelſaures Bleioxyd oder Chlorblei ſtatt Bleiweiß vorgekommen ſeyn; beide unterſcheiden ſich ſogleich durch ihre Unauflöslichkeit oder Schwerauflöslichkeit in Salpeterſäure. Ein Kupfergehalt zeigt ſich durch die blaue Farbe, die das mit dem Bleiweiß digerirte Ammoniak annimmt. 100 Th. des ſcharf ausgetrockneten Bleiweißes müſſen beim ſchwachen Glühen in einer kleinen Glaskugel 16,5 Proc. am Gewicht verlieren.

Acidum citricum. Zitronenſäure.

Die **Zitronenſäure** findet ſich in verſchiedenen ſauren Pflanzenſäften; a) mit wenig oder gar keiner Äpfelſäure in dem Saft der Zitronen, der Himbeeren und der Hagebutten; b) mit gleichviel Äpfelſäure gemiſcht, in dem Safte der Johannisbeeren, Erdbeeren, Heidelbeeren, Kirſchen; und c) mit Weinſteinſäure im Marke der Tamarinden. Auch an Baſen, namentlich an Kali und Kalkerde gebunden, iſt ſie in mehreren Pflanzenſtoffen vorhanden. Aus dem ausgepreßten Saft der Zitronen läßt ſie ſich am bequemſten darſtellen.

Eine einfache Methode iſt folgende: Man vermiſche den Zitronenſaft mit dem 4ten Theil ſeines Gewichts Alkohol von 0,84 und laſſe die Miſchung in einer verſtopften Flaſche einige Tage ruhig ſtehen; es ſondert ſich nun ein beträchtlicher ſchleimiger Satz ab; man gieße von dieſem die überſtehende helle Flüſſigkeit ab, vermiſche ſie wieder mit der vorigen Menge Alkohol und laſſe

ſie noch einige Tage ſtehen, worauf ſie abermals vom Bodenſatz abgegoſſen wird. Der Alkohol wird durch Deſtillation von der Flüſſigkeit getrennt, und letztere bei ſehr gelinder Wärme zur Syrupsdicke verdunſtet. In einer ſtarken Kälte ſcheidet ſich die Zitronenſäure aus der Flüſſigkeit in Kryſtallen aus.

Ein anderes Verfahren, die Zitronenſäure darzuſtellen, iſt nachſtehendes: Man befreit zuerſt den Zitronenſaft möglichſt von Schleim durch ruhiges Stehenlaſſen und nachheriges Filtriren, oder klärt denſelben durch Eiweiß. Der helle Saft wird dann in einem Gefäße von Zinn oder Porcellan zum Sieden erhitzt und demſelben in kleinen Portionen, unter fortdauerndem Umrühren, fein gepulverte Kreide zugeſetzt, bis die Säure mit Kalkerde geſättigt iſt, d. h. bis kein Aufbrauſen mehr entſteht, und die Flüſſigkeit Lakmus nicht mehr röthet. Die Zitronenſäure hat ſich mit der Kalkerde zu citronenſaurem Kalk verbunden, der ein unauflösliches Pulver darſtellt; die Kohlenſäure der Kreide aber iſt in Gasform entwichen. Die über dem zitronenſauren Kalk ſtehende Flüſſigkeit wird abgegoſſen, letzterer aufs Filtrum gebracht und mit heißem Waſſer ſo lange ausgewaſchen, bis dieſes farb- und geſchmacklos abläuft. Aus dem zitronenſauren Kalk wird die Zitronenſäure durch die Schwefelſäure getrennt, die wegen größerer Verwandtſchaft zur Kalkerde erſtere verdrängt und ſich an deren Stelle mit der Kalkerde zur ſchwefelſ. Kalkerde verbindet. Auf 10 Theile mit Zitronenſaft geſättigter Kreide ſind 9 Theile Vitriolöl von 1,845 ſp. G. erforderlich, welches mit 40—50 Theilen Waſſer zu verdünnen iſt. Der zitronenſaure Kalk wird mit der verdünnten Schwefelſäure, ohne Beihülfe äußerer Wärme, unter öfterm Umrühren, 24 bis 48 Stunden lang macerirt, nach welcher Zeit die vollſtändige Zerſetzung des zitronenſauren Kalks erfolgt iſt. Die über dem jetzt gebildeten ſchwefelſauren Kalk ſtehende Flüſſigkeit enthält die abgeſchiedene Zitronenſäure aufgelöſt; ſie wird von dem Niederſchlag hell abgegoſſen und letzterer mit kaltem Waſſer ausgewaſchen. Die Auflöſung der Zitronenſäure nebſt dem Abwaſchwaſſer wird über freiem Feuer in einem Bleikeſſel oder bei geringeren Quantitäten in einer Porcellanſchale, welche man in eine Auflöſung von Chlorcalcium ſtellen kann, abgedampft, bis ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit ein Salzhäutchen zu bilden anfängt; dann ſtellt man die Schale ſogleich zur Seite, damit die Säure herauskryſtalliſire, welches innerhalb 3—4 Tagen erfolgt. Verſäumt man, die Schale beim Erſcheinen des Salzhäutchens ſogleich vom Feuer zu entfernen, ſo geſchieht es oft, daß die Säure in kurzer Zeit zu einer ſchwarzen Maſſe zuſammenbäckt. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Mutterlauge iſt ſchwarz; um die noch in ihr enthaltene Zitronenſäure zu gewinnen, iſt ſie nach vorheriger Verdünnung mit Waſſer wie friſcher Zitronenſaft zu behandeln. Enthält die Auflöſung der Zitronenſäure zitronenſauren Kalk (welcher Fall eintritt, wenn zu wenig Schwefelſäure zur Zerſetzung deſſelben genommen wurde), ſo verhindert dieſer die Kryſtalliſation, und er muß durch Zutröpfeln von Schwefelſäure zerlegt werden; ein geringer Überſchuß von Schwefelſäure iſt dagegen der Kryſtalliſation günſtig, indem ſie den noch vorhandenen Antheil Schleim zertheilt, der die Kryſtalliſation verhindert. Zu viel Schwefelſäure, welche erkannt wird,

wenn die Flüſſigkeit mit Chlorbariumauflöſung einen ſehr ſtarken Niederſchlag gibt, muß durch Digeriren der flüſſigen Zitronenſäure mit zitronenſaurem Kalk entfernt werden. Aus dem Johannisbeerenſaft iſt die Zitronenſäure auf ähnliche Weiſe darzuſtellen; am beſten gelingt dieſes, wenn der Saft vorher gegohren hat, und der Alkohol abdeſtillirt wurde. Der Rückſtand wird dann mit kohlenſaurem Kalk geſättigt und aus dem mit Waſſer gewaſchenen Bodenſatz mit verdünnter Schwefelſäure die Zitronenſäure geſchieden.

Die Zitronenſäure kryſtalliſirt in weißen, großen, 8ſeitigen Kryſtallen, die an ihren Endſpitzen abgeſtumpft ſind. Sind die Kryſtalle gelb, ſo werden ſie durch öfteres Umkryſtalliſiren entfärbt, welche Entfärbung noch ſchneller erfolgt, wenn ſie im aufgelöſten Zuſtande mit etwas thieriſcher Kohle behandelt werden. Die Kryſtalle verändern ſich nicht an der Luft und enthalten 18 pC. Waſſer, wovon ſie bei einer Wärme von + 30 R. die Hälfte verlieren und zu einem mehligen Pulver (verwitterte Zitronenſäure) zerfallen, die andere Hälfte aber, die zum Beſtehen der Säure unumgänglich nöthig iſt, erſt dann abgeben, wenn die Säure mit Baſen in Verbindung tritt. Es kann daher auch dieſer Antheil Waſſer durch Wärme nicht ausgetrieben werden, denn kommt die Säure bei verſtärkter Hitze in Fluß, ſo bildet ſie eine braune durchſcheinende Maſſe, aus welcher durch Waſſer eine von der Zitronenſäure verſchiedene Säure in kleinen weißen Körnern dargeſtellt werden kann. Wird die Zitronenſäure aber noch ſtärker erhitzt bei Zutritt der Luft, ſo erfolgt ihre vollſtändige Zerſetzung und nur etwas Kohle bleibt als Rückſtand. Geſchieht die Erhitzung der Zitronenſäure in einem Deſtillirapparat, ſo ſind die Producte der Zerſtörung derſelben, kohlenſaures Gas, Kohlenwaſſerſtoffgas, brenzliches Öl, Eſſigſäure, Waſſer nebſt einer eigenen Säure, der brenzlichen Zitronenſäure, die ſich von der Zitronenſäure ebenſo, wie die brenzliche Weinſteinſäure von der Weinſteinſäure unterſcheidet.

Die Zitronenſäure ſchmeckt ſehr angenehm und noch etwas ſchärfer ſauer, als die Weinſteinſäure. Sie erfordert $\frac{3}{4}$ kaltes und $\frac{1}{2}$ heißes Waſſer zur Auflöſung. Die ſehr verdünnte Auflöſung derſelben zerſetzt ſich mit der Zeit von ſelbſt, ſich mit Schimmel bedeckend. Durch einige Wochen mit Alkohol digerirt, geht ſie in Eſſigſäure über. Durch Kochen mit einem großen Verhältniſſe Salpeterſ. wird ſie anfangs in Sauerkleeſäure, ſpäter in Eſſigſäure, durch Vitriolſäure aber nur in letztere verwandelt. Nach Berzelius (Pogg. Ann. XXVII. S. 281) liefert die Zitronenſäure 2 Arten waſſerhaltiger Kryſtalle, von denen die eine bei 100 C. kein Waſſer verliert, während die andere die eine Hälfte des Waſſers in einer niedern Temperatur verliert, ſo daß alsdann die Säure mit $\frac{1}{4}$ Waſſer weniger, als im erſten Fall verbunden iſt. Die erſteren Kryſtalle mit 1 At. W. ſchießen aus einer bei 100 C. geſättigten Löſung der S. in W. beim Erkalten an; die andere Art, mit 2 At. W. verbundene Kryſtalle, entſtehen bei freiwilliger Verdunſtung der Auflöſung von Zitronenſäure. Die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Zitronenſäure bezeichnet Liebig mit 4 At. Sauerſtoff, 4 At. Waſſerſtoff und 4 At. Kohlenſtoff. Von der Weinſteinſäure und Sauerkleeſäure unterſcheidet ſich

die Zitronenſäure vorzüglich darin, daß ſie nicht, wie jene Säuren, die ſonderbare Neigung hat, mit dem Kali ein ſaures ſchwerauflösliches Salz zu bilden; dann zweitens dadurch, daß ſie, in wenig Waſſer gelöſt und mit Kalkwaſſer in Überſchuß verſetzt, ſo daß geröthetes Lakmus wieder blau wird, in der Kälte keinen Niederſchlag erzeugt, dagegen aber beim Kochen eine ſtarke Trübung und bedeutenden Präcipitat hervorbringt. Die Zitronenſäure liefert mit allen Baſen Salze. Die alkaliſchen Salze ſind löslich, die der Erden und übrigen Metalloxyde dagegen größtentheils unlöslich; die unlöslichen ſind in einem Überſchuß von Zitronenſäure löslich und mehrere bilden dann ſaure Salze. Der neutrale zitronenſaure Kalk, der im völlig neutralen Zuſtande ſich am beſten durch Niederſchlagung von zitronenſ. Natrum mit einer Auflöſung von Chlorcalcium (beide Salzauflöſungen heiß angewandt) darſtellen läßt, iſt im Waſſer faſt unauflöslich, aber auflöslich in einem Überſchuß von Chlorcalcium, aus welcher Auflöſung er ſich dann beim Verdunſten wieder abſcheidet. Der zitronenſ. Kalk iſt in der Zitronenſ. auflöslich; iſt die Säure ſtark verdünnt und die Auflöſung in der Siedhitze geſchehen, ſo ſcheidet ſich nach hinreichender Concentration ſaurer zitronenſaurer Kalk in blättrigen Kryſtallen ab, der ſich beim Abwaſchen mit W. zerſetzt und einen Rückſtand hinterläßt, der ſich nicht ferner in der Säure auflöſt. Es geht jedoch die Kalkerde auch mit der Zitronenſäure eine anderweitige Verbindung ein, die gleichfalls ein ſaures Salz iſt, aber zu einer gummiähnlichen Maſſe eintrocknet, weiß wird und ganz durchkryſtalliſirt. Die zitronenſauren Salze beſitzen die merkwürdige Eigenſchaft, bei Erhitzung bis gegen 200 C. nicht nur alles chemiſch gebundene Waſſer zu verlieren, ſondern noch ½ At. Waſſer mehr, welches aus den weſentlichen Beſtandtheilen des Salzes ſelbſt gebildet ſeyn muß, ohne dabei gelb oder braun zu werden. Deſſenungeachtet ſcheint das Salz nicht zerſetzt zu ſeyn; denn durch Eindampfen mit Waſſer wird es mit den vorigen Eigenſchaften und in der angewandten Quantität wiederhergeſtellt. Von den zitronenſauren Salzen iſt nur das Kaliſalz als Arzneimittel gebräuchlich.

Die reine Zitronenſäure muß die angeführten Eigenſchaften beſitzen und völlig farblos ſeyn. Iſt ihr Weinſteinſäure ſubſtituirt worden, ſo gibt ſie im aufgelöſten Zuſtande beim Vermiſchen mit einer Auflöſung von eſſigſaurem oder ſalpeterſaurem Kali wiederhergeſtellten Weinſtein, der ſich klein kryſtalliniſch ausſcheidet. Übrigens darf ihre Auflöſung von Chlorcalcium und Chlorbarium nicht gefällt, und von Schwefelwaſſerſtoffwaſſer nicht gefärbt werden.

Der Zitronenſaft ſelbſt iſt als Arzneimittel häufig im Gebrauch; die Zitronen müſſen völlig reif ſeyn und vor dem Auspreſſen von der Schale und den Kernen befreit werden. Der friſch gepreßte Saft iſt trüb und hat eine ſchleimige Conſiſtenz. Um ihn aufzubewahren, läßt man ihn durch ruhiges Hinſtellen aufklären und füllt ihn auf Flaſchen, welche am beſten umgelegt in einem Keller aufbewahrt werden. Die Oberfläche des Saftes mit einem fetten Öle zu bedecken, um dadurch den Zutritt der Luft abzuhalten, iſt nicht empfehlungswerth, weil das mit der Zeit ranzig werdende Öl dem Saft einen unangenehmen Geruch und Geſchmack mittheilt. Er erhält aber durch vor-

heriges Aufkochen eine größere Haltbarkeit. Den Zitronenſaft durchs Abdampfen zu verſtärken, iſt nicht wohl thunlich, da er durch die Hitze ſich leicht verändert und brandig wird. Man kann ihn jedoch, wenn er möglichſt von Schleimtheilen befreit worden, durch den Froſt verſtärken, auf ähnliche Weiſe, wie oben beim Eſſig angeführt wurde. Der Zitronenſaft enthält gewöhnlich ſo viel Säure, daß 3 Unzen deſſelben eine Drachma kohlenſaures Kali völlig ſättigen. Der käufliche Zitronenſaft iſt mancherlei Verfälſchungen ausgeſetzt; am gewöhnlichſten hat er einen Zuſatz von Eſſig oder auch von andern Säuren, wie Weinſteinſäure, erhalten, oder es iſt ſtatt deſſen der aus unreifen Weintrauben ausgepreßte Saft (Agreſt) verſendet worden, welcher letzterer ebenfalls Zitronenſäure enthält und nur durchs Anſehen und den Geſchmack vom Zitronenſaft unterſchieden werden kann. Die zugeſetzte Eſſigſäure iſt zu erkennen beim Sättigen des Zitronenſaftes mit Kali, wobei er eine braune Farbe annimmt; und wird die neutrale Flüſſigkeit zur Trockne verdunſtet und mit concentrirter Schwefelſ. übergoſſen, ſo läßt ſich die Eſſigſäure durch den Geruch bemerken. Indeſſen iſt dieſe Probe nicht völlig entſcheidend, da ſich ſchon etwas fertig gebildete Eſſigſ. urſprünglich in den Zitronen befindet. Die Weinſteinſäure zeigt der auf zugetröpfelte Kaliauflöſung entſtehende Weinſtein an. Ein durch Schimmeln verdorbener Zitronenſaft oder ein ſolcher, der durch unvorſichtiges Auspreſſen einen bittern Geſchmack erhalten hat, iſt zum Arzneigebrauch untauglich.

Kali citratum. Zitronenſaures Kali.

Das zum medizinischen Gebrauch beſtimmte citronenſaure Kali wird nicht aus der reinen Zitronenſäure, ſondern aus dem Zitronenſaft dargeſtellt. Man ſättigt den rohen Zitronenſaft in der Wärme mit kohlenſaurem Kali, läßt die neutrale Salzlauge einige Tage zum Abſetzen ſtehen, gießt ſie von dem entſtandenen Bodenſatz hell ab und verdunſtet ſie in einer Porzellanſchale zur Trockne, wobei zuletzt nur ſehr gelinde Wärme angewendet werden darf. Das feſte Salz iſt noch warm in ein trocknes Glas zu füllen und ſorgfältig, vor dem Zutritt der Luft geſchützt, aufzubewahren. Es hat eine bräunliche Farbe, iſt pulverförmig, riecht faſt wie friſch gebackenes Brod, und ſchmeckt kühlend ſalzig. Es beſteht aus zitronenſaurem Kali, vermengt mit den extraktiven, ſchleimigen und zuckerigen Theilen des Zitronenſaftes. Es zieht ſehr leicht Feuchtigkeit an und zerfließt, iſt daher leicht im Waſſer auflöslich. Entſtehen in ſeiner Auflöſung auf Zuſatz von Baryt- und Silberauflöſung Niederſchläge, die in verdünnter Salpeterſäure unauflöslich ſind, ſo iſt das Salz mit ſchwefelſaurem Kali und Chlorkalium verunreiniget. Geringe Trübungen ſchaden dem Präparat nicht, da das Pottaſchenkali immer einige Antheile dieſer Salze beigemengt enthält, die aus dieſem in das zitronenſ. Kali übergehen. Auf metalliſche Verunreinigungen iſt es mit Schwefelwaſſerſtoffſ. zu prüfen. Sehr oft verordnen die Ärzte Zitronenſaft und kohlenſaures Kali zuſammen als **Potio Riveri.** Auf ½ Drachme kohlenſaures Kali,

welches in Waſſer aufgelöſt iſt, wird 1 Unze Zitronenſaft gerechnet; beide Flüſſigkeiten müſſen aber, ſchnell zuſammengemiſcht, noch während des Aufbrauſens eingenommen werden. Das Kali citrat. läßt ſich in reinerm Zuſtande durch nachſtehendes Verfahren erhalten: Eine beliebige Menge Zitronenſafts, deſſen Sättigungsvermögen für Kali man vorher durch Sättigen einer kleinen Menge erforſcht hat, wird bis zum Sieden erhitzt und mit einer hinlänglichen Menge Kalkmilch neutraliſirt. Der erhaltene zitronenſaure Kalk wird einige Male mit heißem W. ausgewaſchen, dann mit W. verdünnt und mit dem Zuſatze von ſo vielem kohlenſ. Kali, als zur Sättigung des angewendeten Zitronenſaftes erforderlich gefunden worden iſt, ¼tel Stunde lang aufgekocht, hierauf das Ganze auf ein Filter gegoſſen und der rückſtändige kohlenſ. Kalk ausgeſüßt: die erhaltene ziemlich farbloſe Löſung wird nun, falls ſie etwas alkaliſch reagiren ſollte, mit conc. Eſſig neutraliſirt, bei gelindem Feuer abgedampft und zerrieben. Das Präparat ſtellt in dieſem Zuſtande ein weißes oder doch nur wenig bräunlich gefärbtes Pulver dar, welches bei ſorgfältiger Aufbewahrung nicht leicht Feuchtigkeit anzieht. (Duflos in Brandes Arch. XXXVI. S. 280).

Die zitronenſaure Kalkerde war früher ebenfalls als Arzneimittel gebräuchlich; ſie wurde durch Sättigung des rohen Zitronenſaftes mit Krebsſteinen oder Auſterſchalen dargeſtellt, enthielt aber außer den ſchleimigen und extraktiven Beſtandtheilen des Zitronenſaftes auch thieriſchen Leim und etwas wenigen phosphorſauren Kalk.

Acidum formicium. Ameiſenſäure.

Die Ameiſenſäure macht in Verbindung mit einem Antheil Äpfelſäure den Hauptbeſtandtheil des ſcharfen Saftes aus, den die gereizten oder verfolgten Ameiſen ausſpritzen. Die meiſte Säure enthalten die großen Waldameiſen, dann die ſchwarzen und gelben Arten der Gartenameiſen. Wahrſcheinlich findet ſich dieſelbe Säure in mehreren Käfern, da der über friſch gefangenen Landkäfern geſtandene Alkohol einen Geruch nach Ameiſenſpiritus angenommen hat. Auch aus den Kelleraſſeln und den Stubenfliegen hat Bley Ameiſenſäure geſchieden. Künſtlich erzeugt ſich dieſelbe bei Erwärmung der im Waſſer aufgelöſten Weinſteinſäure mit Braunſtein, ferner bei der Deſtillation einer Miſchung von Braunſtein, Zucker und verdünnter Schwefelſäure; auch iſt ſie ein Produkt der Zerſetzung mancher Cyanverbindung.

Im verdünnten Zuſtande läßt ſich die Ameiſenſäure durch Deſtillation der Ameiſen mit Waſſer darſtellen, ſo lange das Deſtillat ungefärbt erſcheint; oder man preßt die lebendigen Ameiſen ohne Waſſer in einem leinenen Beutel unter einer zinnernen Preſſe aus und deſtillirt vom Saft, nachdem das aufſchwimmende Öl von demſelben abgenommen wurde, ſo viel über, bis derſelbe dick zu werden anfängt. Die Ameiſenſäure geht hierbei, mit Waſſer und einem ätheriſchen Öl verbunden, über, von welchem letzteren ſie mittelſt eines Scheidetrichters geſchieden werden kann. Um ſie zu verſtärken, kann man ſie

auf ähnliche Art, wie die Eſſigſäure, im Winter durch den Froſt concentriren, oder ſie an eine Baſe binden, das Waſſer durch Verdunſten ſcheiden und aus dem trocknen ameiſenſauren Salz durch eine ſtärkere Säure die Ameiſenſäure austreiben. Zu dieſem Zweck deſtillire man eine beliebige Quantität Ameiſen mit der doppelten Menge Waſſer aus einer Deſtillirblaſe, bis das Deſtillat anfängt, brenzlich zu werden. Das auf demſelben ſchwimmende ätheriſche Ameiſenöl iſt zu entfernen, die Flüſſigkeit bis faſt zum Sieden zu erhitzen, mit kohlenſaurem Bleioxyde zu ſättigen und die neutrale Salzlauge bis zur Trockne abzudampfen. Aus dem trocknen ameiſenſauren Bleioxyd wird hierauf die Säure durch Deſtillation mit ¼ ſeines Gewichts Schwefelſäure, die vorher mit ¼ ihres Gewichts Waſſer verdünnt werden kann, abgeſchieden. Der Rückſtand in der Blaſe enthält noch ſehr viel mit Äpfelſäure und den andern Beſtandtheilen der Ameiſen vermengte Ameiſenſäure. Er wird, um dieſe zu gewinnen, ausgepreßt, die ausgepreßte Flüſſigkeit filtrirt, bis zum Sieden erhitzt und mit fein zerriebenem kohlenſauren Bleioxyd bis zur Sättigung verſetzt. Nach dem Erkalten iſt die neutrale Flüſſigkeit nochmals zu filtriren, zur Trockne abzudampfen und der Rückſtand, wie angegeben, durch Schwefelſäure zu zerlegen. Eine Verunreinigung des Deſtillats mit brenzlichem Öl oder ſchwefeliger Säure läßt ſich durch Digeſtion mit Kohlenpulver und nachheriges Abdeſtilliren über Braunſtein beſeitigen. Die gleichfalls in Freiheit geſetzte Äpfelſäure bleibt, da ſie feuerbeſtändig iſt, im Deſtillirgefäße zurück. Die Äpfelſäure iſt auch dadurch abzuſcheiden, daß man ¼ des ausgepreßten Saftes mit Bleioxyd digerirt, bis der ſaure Geſchmack ſich in einen ſüßlichen verwandelt hat, die andern ¾ aber mit Kreide neutraliſirt, und der filtrirten Flüſſigkeit ſo lange von erſterer zuſetzt, als ein Niederſchlag entſteht. Die Äpfelſäure bildet mit dem Bleioxyd ein ſchwerauflösliches Salz, und gleichzeitig fällt auch eine Verbindung von thieriſcher Materie mit Bleioxyd zu Boden. Die vom Niederſchlag abgeſonderte Flüſſigkeit enthält jetzt ameiſenſaure Kalkerde und etwas ameiſenſ. Blei aufgelöſt; ſie wird zur Trockne abgedampft, und das erhaltene Salz durch Schwefelſäure zerlegt. Ein anderes Verfahren, die Ameiſenſäure rein darzuſtellen, beſteht darin, den aus den zerquetſchten Ameiſen mit Zuſatz von etwas Waſſer ausgepreßten Saft, nachdem er von dem aufſchwimmenden Öl befreit worden, mit kohlenſ. Kali zu neutraliſiren, vom letzteren etwas im Überſchuß zuzuſetzen, die organiſchen Stoffe des Saftes — die mit dem Eiſenoxyd eine unlösliche Verbindung eingehen — durch etwas in Überſchuß zugeſetztes ſchwefelſaures Eiſenoxyd zu fällen, die Flüſſigkeit zu filtriren, das überſchüſſige Eiſenſalz durch kohlenſaures Kali zu zerſetzen, welches auch den freigewordenen Antheil Säure ſättigt, und das durch Verdunſten der Flüſſigkeit zur Trockne dargeſtellte ameiſenſaure Kali mit Schwefelſäure zu deſtilliren.

Die Ameiſen enthalten außer der Ameiſenſäure, die den Hauptbeſtandtheil derſelben ausmacht, etwas Äpfelſäure, ein fettes und ein ätheriſches Öl, nebſt Schleim, Harz und extractiven Theilen. Die Ameiſenſäure iſt flüchtig und läßt ſich deſtilliren, wo ſie aber noch mit vielem Waſſer verbunden bleibt

Iſt ſie an eine Baſe fixirt worden, ſo läßt ſich das Waſſer durch Verdunſten entfernen, und aus dem trocknen Salz wird ſie durch Zerlegung deſſelben mittelſt Schwefelſäure im concentrirten Zuſtande dargeſtellt.

Künſtlich wird die Ameiſenſäure erzeugt und im verdünnten Zuſtande erhalten, wenn man ein Gemenge aus 2 Th. Weinſteinſäure, 5 Th. Braunſtein und 5 Th. Schwefelſäure, welche vorher mit der 3fachen Gewichtsmenge Waſſer verdünnt worden, in einer geräumigen Retorte der Deſtillation unterwirft. Es entwickelt ſich zuerſt ſehr tumultuariſch Kohlenſäure, daher anfangs die Retorte nur wenig erwärmt werden darf; und nur erſt dann, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, iſt das Feuer allmählich bis zum Sieden des Inhalts der Retorte zu verſtärken. Der überſchüſſige Sauerſtoff des Braunſteins verwandelt die Weinſteinſ. in Waſſer, Kohlenſäure und Ameiſenſäure; die Schwefelſäure aber hat den Zweck, ſich mit dem Braunſteinoxydul zu verbinden, damit alle Weinſteinſäure frei und der Einwirkung des Braunſteins ausgeſetzt werde.

Döbereiner (Annal. der Pharmac. III. 144) hat zur Darſtellung der Ameiſenſäure im Großen folgende Bereitungsart gegeben: Ein Theil Zucker wird in 2 Th. Waſſer aufgelöſt, mit 2½ bis 3 Th. fein geriebenem guten Braunſtein vermiſcht, das Gemenge bis zu + 60 erhitzt, und demſelben dann 1 Th. Schwefelſäure, die zuvor mit 1 Th. Waſſer verdünnt wurde, zugeſetzt. Das Gefäß, worin dieſe Miſchung geſchieht, muß ein Deſtillationsgefäß von wenigſtens 15 Mal größerem Volumen, als das der Maſſe ſeyn. Das Gemiſch wird mit einem hölzernen Spatel umgerührt, wobei ein heftiges Aufbrauſen von ſich entwickelnder Kohlenſäure entſteht; dieſe riecht ſtark nach Ameiſenſäure, weshalb man die Dämpfe durch Aufſetzung des Helms und Einleitung in den Kühlapparat auffſammeln muß. Nachdem die erſte ſtürmiſche Einwirkung der Schwefelſäure beendigt iſt, ſetzt man noch 2 Th. mit gleich viel Waſſer verdünnter Schwefelſäure hinzu, und deſtillirt dann die Maſſe bis faſt zur Trockne ab. Die Ameiſenſäure deſtillirt nebſt einem zugleich gebildeten ätherartigen Körper über, von dem die Säure dadurch befreit werden kann, daß man ſie mit Alkali oder Kalk ſättigt und den flüchtigen Körper ſodann abdeſtillirt. 1 Pfund Zucker gibt ſo viel Ameiſenſäure, als 10—12 Loth kohlenſauren Kalk ſättigen kann. Der Rückſtand im Deſtillationsapparat beſteht aus ſchwefelſaurem Braunſtein, Äpfelſäure und einem extraktartigen Körper. Der ätherartige Körper erſcheint im iſolirten Zuſtande ölartig und beſitzt eine dem Caſſia und Bittermandelöl ähnlichen Geruch. Nach Göbel (Schw. Jour. LXVII. S. 77) enthält die ſo erhaltene Säure noch etwas gleichzeitig ſich bildende Eſſigſäure, die ſich beſeitigen läßt, wenn man das ſaure Deſtillat ſtatt mit Kreide mit kohlenſaurem Bleioxyd unter Mitwirkung der Wärme ſättigt und das ſchwerer lösliche ameiſenſaure Bleioxyd von dem leicht löslichen eſſigſauren Bleiſalz durch Kryſtalliſation trennt. Durch Deſtillation des erſtern mit Schwefelſ., die zuvor mit ihrem gleichen Gewichte W. verdünnt iſt, gewinnt man ſodann eine reine, höchſt ſtechend riechende Ameiſenſäure, aus der ſich ein Schwefelſäuregehalt durch Schütteln

mit wenig kohlenſ. Baryt und nachherige Rectifikation des Filtrats entfernen läßt. Die ölartige Subſtanz kann durch Schütteln des Deſtillats mit Äther und nachherige Verdunſtung erhalten werden.

Die concentrirte Ameiſenſäure iſt eine farbloſe Flüſſigkeit von ſtechend ſaurem Geruch, der völlig Ähnlichkeit mit den Ausdünſtungen eines Ameiſenhaufens hat. Ihr Geſchmack iſt im verdünnten Zuſtande rein ſauer, ohne Nebengeſchmack. Sie iſt im concentrirteſten Zuſtande, ſelbſt in einer künſtlich verſtärkten Kälte, nicht kryſtalliſirbar, wodurch ſie ſich von der Eſſigſäure unterſcheidet, mit welcher ſie übrigens ſehr viel Ähnliches hat. Ihr ſpec. Gew. beträgt im concentrirteſten Zuſtande 1,116, iſt alſo größer, als das der Eſſigſäure, und wird nicht durch Zuſatz von Waſſer vermehrt, ſondern immer nur vermindert. Bei gleichem ſpecifiſchen Gewicht hat ſie einen minder ſauren Geſchmack, als die Eſſigſäure, und erfordert daher eine kleinere Menge einer ſalzfähigen Baſis zur Sättigung, als jene. In hoher Temperatur verflüchtigt ſie ſich ſiedend, ohne zerſetzt zu werden, und iſt daher deſtillirbar. Sie verbindet ſich mit den Alkalien, Erden und Metalloryden zu eigenen Salzen, welche ſalzig bitter ſchmecken und beim Übergießen mit Schwefelſäure den Geruch der Ameiſenſäure entwickeln. Kommt ſie mit der 6 bis 10fachen Gewichtsmenge Vitriolöl in Berührung, ſo zerfällt ſie ſchon bei der gewöhnlichen Temperatur in Kohlenoxydgas, das ſich brauſend entwickelt, und in Waſſer. Eben ſo verhalten ſich ihre Salze. Sie vermiſcht ſich mit dem Waſſer in allen Verhältniſſen, kann aber eben ſo wenig, als die Eſſigſäure, ganz waſſerfrei dargeſtellt werden; im concentrirteſten Zuſtande enthält ſie noch 19⅗ pC. Waſſer. Silber und Queckſilberoxyd werden von ihr unter Mitwirkung gelinder Wärme reduzirt, wobei ſie in Kohlenſäure und Waſſer zerfällt, während die Eſſigſ. ſich mit dieſen Oryden ohne Metallreduktion verbindet. Mit Silberſalpeterauflöſung erhitzt, ſcheidet ſie daraus metalliſches Silber unter heftiger Gasentwicklung. Die Gold- und Platinauflöſungen zerſetzt die freie Ameiſenſäure auch bei anhaltendem Sieden nicht, indem ſich die Säure allmählich verflüchtigt, ohne die geringſte Spur Metall abzuſcheiden. Ameiſenſaures Natrum dagegen ſchlägt die genannten Metalle vollſtändig nieder; das Platin wird als Platinmohr abgeſondert, der eben ſo zündend auf Alkohol wirkt, wie der nach andern Methoden dargeſtellte. Queckſilberſublimatauflöſung wird ſowohl durch Ameiſenſäure, als durch ameiſenſaures Natrum, in der Siedhitze in Calomel verwandelt. Die ameiſenſauren Salze der unedlen Metalle werden durch Glühen über der Alkoholflamme in einer pyrochemiſchen Glasröhre unter vollſtändiger Reduktion zu reinem Metall zerſetzt. Die ameiſenſauren Alkalien dienen endlich auch dazu, die edlen Metalle von den unedlen aus ihren Auflöſungen in Säuren zu ſcheiden. Zu dieſem Behufe verſetzt man die bis zu anfangendem Sieden erhitzte Metallauflöſung mit einer wäſſerigen Auflöſung von ameiſenſaurem Alkali, wo unter brauſender Entweichung von Kohlenſäure das edle Metall in höchſt fein zertheiltem Zuſtande ſo vollſtändig ausgeſchieden wird, daß auch nicht eine Spur deſſelben aufgelöſt bleibt. Die Beſtandtheile der Ameiſenſäure ſind 2 At. Kohlenſtoff, 2 At. Waſſerſtoff und

3 At. Sauerſtoff. Döbereiner betrachtet ſie als eine Verbindung von 1 At. Kohlenoxydgas und 1 At. Waſſer. Das ameiſenſaure Ammoniak hat eine ſolche Zuſammenſetzung, daß das ganze Salz ſich in Blauſäure und Waſſer verwandeln kann, weshalb es auch wahrſcheinlich eine der Blauſäure analoge Wirkung äußern dürfte.

Mit dem Alkohol verbindet ſich die Ameiſenſäure chemiſch zur Ameiſennaphtha. Sie läßt ſich durch Deſtillation einer Miſchung aus Alkohol und concentrirter Ameiſenſäure, Abſcheidung der Naphtha, durch Waſſer und Rectifiziren derſelben über Chlorcalcium darſtellen; oder man deſtillirt 7 Th. trocknes ameiſenſaures Natrum mit einem Gemiſch von 10 Th. Vitriolöl und Alkohol und ſcheidet aus dem Deſtillat, wie angegeben, die Naphtha. Das Product muß, im Fall es ſauer reagirt, durch Schütteln mit ein wenig Magnes. ust. entſäuert, dann durch Schütteln mit etwas Waſſer von Alkohol befreit und endlich durch Deſtillation über Chlorcalcium entwäſſert werden. Die Ameiſennaphtha iſt waſſerhell, riecht ſtark, aber zugleich fein und angenehm nach Pfirſchkernen; ſchmeckt ebenfalls angenehm nach Pfirſchkernen, hintennach aber ſehr ſtark nach Ameiſen, löſt ſich in Waſſer ſchwer (1 Th. in 9 Theilen), dagegen aber leicht in Alkohol und wird durch Waſſer von letzterem getrennt. Merkwürdig iſt die beſondere Eigenſchaft der Ameiſennaphtha, daß ſie in Berührung mit Waſſer allmählich wieder in Ameiſenſäure und Alkohol zerfällt, mit waſſerhaltigem Alkohol vermiſcht aber keine Veränderung erleidet. Die reine Ameiſenſäure iſt nicht officinell; nur die mit Alkohol verdünnte Ameiſennaphtha wird unter dem Namen Ameiſenſpiritus (Spiritus formicarum) als äußerliches Mittel angewendet. Die Bereitung deſſelben iſt dieſe, daß über einen Theil friſch geſammelter von den Baumabfällen gereinigter Ameiſen ein Gemiſch von 4 Theilen Alkohol und eben ſo viel Waſſer die Hälfte abdeſtillirt wird. Der Ameiſenſpiritus enthält auch freie Ameiſenſäure und ätheriſches Ameiſenöl aufgelöſt, iſt hell, durchſichtig und im Geruch der Ameiſennaphtha ähnlich. Ein aus Eſſignaphtha und Alkohol nachgekünſtelter Ameiſenſpiritus unterſcheidet ſich von dem ächten ſehr deutlich durch ſeinen eigenthümlichen Geruch. Der gut bereitete Sp. formic. gibt bei der Sättigung mit kohl. Kali, wovon 4 Gran eine Unze Spir. ſättigen, einen flockigen, ſchleimartigen Niederſchlag und Zuſatz von Waſſer macht den Spir. opaliſirend. Nach gelinder Verdunſtung des Spir. zerſetzt der Rückſtand brauſend die Auflöſung des Silberſalpeters unter Ausſcheidung von metalliſchem Silber.

Acidum gallicum. Gallusſäure.

Die Gallusſäure, auch Galläpfelſäure genannt, iſt ſehr reichlich verbreitet; ſie findet ſich in den meiſten Pflanzentheilen, welche ſich durch einen zuſammenziehenden Geſchmack auszeichnen, wie in den Baumrinden, vorzüglich aber in den Galläpfeln, jedoch faſt ſtets mit einem eigenthümlichen Stoffe verbunden, der ihr zwar in gewiſſen Eigenſchaften ähnlich iſt, übrigens ſich von ihr verſchieden zeigt und welcher, weil die Wirkung der Lohe auf das

Leder in der Lohgerberei von ihm abhängt, Gerbeſtoff (Tannin) genannt wird.

Die Darſtellung der Gallusſäure geſchieht aus den Galläpfeln, am beſten nach der durch Funke und Büchner verbeſſerten Scheeliſchen Methode. Nach derſelben ſollen 16 Unzen gröblich gepulverte Galläpfel mit ſo viel Waſſer, als ſie einſaugen, übergoſſen und 6 Wochen lang in dieſem feuchten Zuſtande, im Sommer in der Luft, im Winter im Keller oder in der Stube, dem Schimmeln überlaſſen bleiben. Nach dieſer Zeit wird die breiartige Maſſe in die 4fache Menge ſiedendes Waſſer getragen und nach einigem Aufwallen kochend durch Leinwand geſeiht, hierauf die Flüſſigkeit bis auf ½ Pfund eingekocht, nochmals durch feine Leinwand filtrirt und dem Erkalten überlaſſen. Die Gallusſäure ſchießt in Kryſtallen an, welche, nachdem ſie zur Einſaugung des Extractivſtoffes auf Löſchpapier gebracht und mit wenigem Waſſer ausgewaſchen worden, ziemlich rein erſcheinen und in warmem deſt. Waſſer aufgelöſt zur Wegnahme des Gerbeſtoffgehalts mit 6—8 zu Schaum geſchlagenen Eiweiß und zur Entfärbung mit etwas Thierkohle verſetzt und zur Kryſtalliſation befördert, 4 Unzen ſchön kryſtalliſirte gelblichgraue Gallusſäure liefern. Durch 2 bis 3maliges Umkryſtalliſiren dieſer Säure wird dieſelbe nicht nur in völlig gerbſtofffreien Zuſtande, ſondern auch völlig farblos, ſilberweiß erhalten. Eine weſentliche Verbeſſerung dieſer Methode iſt nach Büchner (Neueſte Entd. über die Gerbſ. 1833. S. 16. u. 27.) dieſe, die geſchimmelte Maſſe, anſtatt ſie in kochendes Waſſer zu tragen, vorher mit wenigem Waſſer zu vermiſchen, alle Feuchtigkeit durch Papier aufſaugen zu laſſen, und dieſes mittelſt einer nach und nach angezogenen Preſſe ſo vollkommen zu erwirken, daß der Rückſtand brüchig und faſt trocken erſcheint. Die gefärbte Säure läßt ſich ferner dadurch reinigen, daß ſie, nachdem ſie durch Preſſen zwiſchen Papier von der braunen Extraktivſtoff haltigen Feuchtigkeit möglichſt befreit iſt, mit dem 8ten Theil friſch geglühtem Kohlenpulver gemiſcht, an einem warmen Ort ausgetrocknet, dann in ſiedendem Alkohol aufgelöſt und einigemal durch Auflöſung in Alkohol umkryſtalliſirt wird. Wird eine Auflöſung dieſer Säure in 90 procentigem Alkohol, in ein tiefes Gefäß gegoſſen, ſo zeigt ſich die ſonderbare Erſcheinung, daß ſich die gebildeten Kryſtalle bald in der Form eines Bäumchens aus und über die Flüſſigkeit erheben, und kaum einer nochmaligen Auflöſung bedürfen, um im höchſten Grad der Reinheit erhalten zu werden. Im Kleinen läßt ſich in wenig Minuten kryſtalliſirte Gallusſäure darſtellen, wenn man einen etwas concentrirten Abſud von Galläpfeln mit ein wenig Eſſigſäure vermiſcht, um die gallusſaure Kalkerde zu zerſetzen, und dann eine Minute lang mit Äther ſchüttelt, welcher ſehr viel Gallusſäure in ſich aufnimmt und dieſe beim Abdampfen in einem Uhrglaſe in kleinen farbloſen Prismen kryſtalliſirt zurückläßt. Die Galläpfel beſtehen größtentheils aus Gerbſtoff und Gallusſäure; ſie enthalten aber auch einen ulminartigen Extractivſtoff, ein talgartiges ätheriſches Öl, etwas Schleimzucker, Amylum und gallusſaure und gerbſtoffſaure Kalkerde; beide letztere Salze ſcheinen nicht immer vorhanden zu ſeyn und vielleicht zufällig daher zu rühren, daß die Gall-

äpfel bei ihrer Sammlung mit Kali- oder kalkhaltigem Waſſer in Berührung gebracht werden. Übrigens ſcheint die Gallusſäure in den Galläpfeln urſprünglich nicht vorhanden zu ſeyn, ſondern ſich erſt durch Trocknen derſelben an der Luft auf Koſten des Gerbſtoffes zu bilden. Eine verdünnte wäſſerige Auflöſung des Gerbſtoffs verwandelt ſich in Gallusſäure, und es iſt bekannt, daß die größte Ausbeute an Gallusſäure nur dann erhalten wird, wenn der Galläpfelauszug oder das angefeuchtete Galläpfelpulver längere Zeit der Luft ausgeſetzt bleibt, wo zuletzt aller Gerbſtoff verſchwindet und der gebildete Niederſchlag größtentheils aus Gallusſäure beſteht. Der Schimmel, der ſich hierbei erzeugt, kann wohl theilweiſe aus dem Gerbſtoff entſtehen, der dadurch in Extractivſtoff übergeht; doch entſteht derſelbe auch, wenn die Galläpfel vorher durch Äther vom Gerbſtoff befreit wurden. Daß übrigens die Schimmelbildung auf die Vermehrung der Gallusſäure ſelbſt keinen weſentlichen Einfluß zu haben ſcheint, geht auch aus den Verſuchen Winklers hervor (Repert. d. Ph. 2te Reihe I B. S. 229), denn als derſelbe gröblich geſtoßene Galläpfel ½ Zoll hoch mit W. überlagerte und ſo lange der Luft ausſetzte, bis die Miſchung keine Veränderung mehr erlitt und der größte Theil des W. verdunſtet war, ſo erhielt er nach dem Austrocknen eine gleichfarbige Maſſe, die ebenfalls ſo viel Säure lieferte als aus einer gleichen Menge Galläpfel durchs Schimmeln erhalten wurde.

Die Gallusſäure kryſtalliſirt in langen ſeidenartigen Nadeln von ſchwach ſäuerlichem und ſtyptiſchen Geſchmack, (nach Büchner, S. oben S. 20, hinterher ſüßlich, nicht herb und nicht bitter, ſchmeckend); ihre Auflöſung röthet Lakmuspapier und wird durch Leimauflöſung nicht im mindeſten getrübt. Sie iſt in 20 Theilen kalten und 3 Th. heißen Waſſers löslich; in Alkohol löſt ſie ſich leichter, ſchwerer in Äther. Ihre wäſſerige Auflöſung, die wie Seifenwaſſer ſchäumt, zerſetzt ſich bei Zutritt der Luft unter Bildung von Schimmel und einer ſchwarzen Materie, bleibt dagegen in hermetiſch verſchloſſenen Gefäßen ganz unzerſetzt. Durch Schwefelſäure wird ſie zerſtört, desgleichen durch Chlor; mit Salpeterſäure behandelt, geht ſie in Sauerkleeſäure über. Mit den Alkalien bildet ſie leicht auflösliche Salze, welche bei Ausſchluß der Luft vollkommen farblos bleiben, bei Luftzutritt aber unter Aufnahme von Sauerſtoff ſich zuerſt grün, dann ſehr dunkelbraun färben. Die gallusſauren alkaliſchen Erden ſind weiß, bei abgehaltener Luft unzerſtörlich und in überſchüſſiger Säure auflöslich. Die Gallusſäure fällt die meiſten Auflöſungen der Metalle in Säuren und iſt ein vorzügliches Reagens auf Eiſenoxydſalze. Dieſe letzteren werden dunkelpurpurroth oder violblau ins dunkelbraune übergehend niedergeſchlagen, je nachdem die Eiſenauflöſung mehr oder weniger verdünnt war (S. Buchner Verſuche über Reagentien S. 30). Das aus dem ſchwefelſauren Eiſenoxyd gefällte gallusſaure Eiſenoxyd von dunkelbrauner Farbe löſt ſich langſam in der Kälte in der Flüſſigkeit auf, in deren Mitte es ſich gebildet hat, und die Auflöſung entfärbt ſich binnen einigen Tagen. Die Eiſenoxydulſalze erleiden von der Gallusſäure keine Veränderung; bleibt aber die Miſchung an der Luft ſtehen, ſo färbt ſich die Flüſ-

ſigkeit, indem das Oxydulſalz allmählich in Oxydſalz übergeht, erſt violett blau und dann immer dunkler. Die Antimon-, Zinnoxydul- und Bleiſalze werden weiß, als gallusſaure Verbindungen, die Queckſilber-, Silber- und Goldauflöſungen dagegen metalliſch von ihr gefällt. Sie trübt nicht die Auflöſungen der Alkaloidſalze. Sie dient auch als Reagens auf kohlenſaure und reine Alkalien, deren Auflöſungen, ſelbſt wenn ſie ſehr verdünnt ſind, durch wenig Gallusſäure ſchön grün gefärbt erſcheinen. Wenn man nach Büchner (deſſen angeführte Schrift S. 28) einer Miſchung von Galläpfelauszug und Eiſenchloridauflöſung einige Tropfen Säure zuſetzt, die jedoch nicht hinreichen dürfen, das entſtandene gallusſaure Eiſen völlig aufzulöſen, und die Flüſſigkeit dann abfiltrirt, ſo hat man an derſelben ein höchſt empfindliches Reagens auf Alkalien und alkaliſche Erden, welches die geröthete Lakmustinctur weit übertrifft. Bringt man nemlich einige Tropfen derſelben zu einer Flüſſigkeit, die noch ſo wenig eines freien Alkalis oder Erde enthält, ſo zieht daſſelbe den zur Sättigung nöthigen Antheil Säure an ſich, wodurch auf der Stelle die entſprechende Menge gallusſaures Eiſenoxyd hervortritt, und nun je nach dem Grad der Verdünnung ſich mit purpurfarbiger oder blauer Reaction zeigt. Die Gallusſäure ſchmilzt im offenen Feuer, gewürzhaft riechende Dämpfe ausſtoßend, bricht dann in Flamme aus und hinterläßt eine ſchwer einzuäſchernde Kohle. Bei Erhitzung in einem Deſtillirapparat liefert die Gallusſ. verſchiedene Produkte, je nach Beſchaffenheit der Temperatur. Bei 215 entſteht bald eine reichliche Entbindung ganz reinen kohlenſ. Gaſes, und die Säure ſublimirt ſich in kryſtalliniſchen Blättern von blendender Weiße, ohne daß ſich dabei die geringſte Spur von Waſſer oder brenzlichen Stoffen zeigt, und faſt gar kein Rückſtand in der Retorte bleibt. Dieſe ſublimirte Säure iſt aber keine Gallusſäure mehr, ſondern eine eigene neue Säure; ſie hat den Namen Brenzgallusſäure erhalten. Von der Gallusſäure unterſcheidet ſie ſich vorzüglich darin, daß ſie die Eiſenoxydſalze nicht blau niederſchlägt, ſondern das ſchwefelſaure Eiſenoxyd ſowohl in der Wärme, wie in der Kälte, ſofort auf Oxydulſalz zurückführt unter ſchöner Rothfärbung der Flüſſigkeit und ohne Abſatz des geringſten Niederſchlags. Sie bildet mit den Alkalien ſehr auflösliche Salze, das Kaliſalz kryſtalliſirt in weißen rhomboidalen Tafeln. Dieſe Salze fällen die Eiſenoxydſalze mit intenſiv blauer Farbe. Wenn man dagegen die Gallusſäure einer Temperatur von 240—250 möglichſt ſchnell ausſetzt, ſo bildet ſich zwar auch reines kohlenſaures Gas, aber keine Spur eines Sublimats, dagegen erſcheint Waſſer, welches längs der Wände der Retorte herabrieſelt, und auf dem Boden derſelben findet ſich eine beträchtliche Menge einer ſchwarzen glänzenden unlöslichen geſchmackloſen Maſſe, die der Kohle ähnlich ſieht, welche aber eine eigenthümliche Säure, Metagallusſäure genannt, iſt. Dieſe Säure iſt im Waſſer unauflöslich, leicht auflöslich aber in Alkalien, aus welchen Verbindungen ſie durch Säuren in Geſtalt ſchwarzer Flocken gefällt wird. Beim Ausſetzen eines Galläpfelaufguſſes an die Luft bildet ſich noch eine eigenthümliche Säure, die ſich zugleich mit der Gallusſäure abſetzt. Braconnot gab ihr den Namen Ellagſäure (Acide ella-

gique). Sie wird abgeſondert erhalten, wenn der aus dem Galläpfelaufguß abgeſonderte Bodenſatz mit kochendem Waſſer zur Entfernung der Gallusſäure ausgewaſchen, die rückſtändige Ellagſäure in verdünnter Kalilauge aufgelöſt und die Auflöſung durch Salzſäure zerlegt wird. Dieſe Säure iſt in Waſſer unauflöslich, auch Alkohol und Äther löſt ſie nicht auf; ſie läßt ſich nicht in Kryſtallen darſtellen, röthet kaum Lakmus und wird in der Hitze zerſtört, wobei ſie mit Flamme brennt. Die Gallusſäure beſteht im waſſerfreien Zuſtande aus 7 At. Kohlenſtoff, 6 At. Waſſerſtoff und 5 At. Sauerſtoff. Als Arzneimittel findet ſie keine Anwendung; ſie dient aber in Verbindung mit Gerbeſtoff als Galläpfelaufguß oder Galläpfeltinktur, als ein ſehr gebräuchliches Reagens auf mehrere Metalloxyde, die ſie mit eigenthümlicher Farbe niederſchlägt. (S. Tinctur. Gallarum).

Acidum hydrothionicum. Hydrogenium sulphuratum. Gas hepaticum. Hydrothionſäure. Schwefelwaſſerſtoffſäure. Hepatiſche Luft.

Die Schwefelwaſſerſtoffſäure findet ſich natürlich in den warmen und kalten Schwefelwäſſern und erzeugt ſich bei der Fäulniß thieriſcher Stoffe, z. B. der Eier, der Excremente in den Cloaken, in den Moräſten u. ſ. w. Künſtlich wird dieſelbe erhalten, wenn man in einem mit Waſſerſtoffgas gefüllten Gefäße Schwefel ſublimirt oder darin durch längere Zeit fließen läßt, wobei das Waſſerſtoffgas ohne Veränderung ſeines Raumumfangs ſich mit dem Schwefel zur Schwefelwaſſerſtoffſäure vereiniget. Desgleichen entſteht dieſelbe, wenn ein Schwefelmetall, welches das Waſſer zerſetzen kann, mit einer waſſerhaltigen Sauerſtoffſäure (Salpeterſ. ausgenommen) oder einer ſtarken Waſſerſtoffſäure in Berührung kommt. Im erſten Fall oxydirt ſich das Metall auf Koſten des Waſſers, und wird von der Säure aufgelöſt, während ſich Schwefel und Waſſerſtoff im Momente des Freiwerdens mit einander zu Schwefelwaſſerſtoffſäure verbinden, welche gasförmig entweicht, dagegen im zweiten Fall die Grundlage der Waſſerſtoffſäure ſich unmittelbar mit dem Metall und der Waſſerſtoff derſelben ſich mit dem Schwefel verbindet. Die Schwefelwaſſerſtoffſäure erſcheint im reinen Zuſtande als Gas, zu deſſen Darſtellung man ſich des Schwefelcalciums, Schwefelantimons oder des Schwefeleiſens bedienen kann. Das eine oder andere dieſer Schwefelmetalle wird in einem Entbindungsgefäß, wozu eine einfache Retorte anwendbar iſt, mit verdünnter Schwefel- oder Salzſäure übergoſſen und das ſich entbindende Gas in mit heißem Waſſer gefüllten Flaſchen oder über einer geſättigten Kochſalzauflöſung aufgeſammelt. Die Entwickelung des Schwefelwaſſerſtoffgaſes erfolgt bei Schwefeleiſen und Schwefelcalcium ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, das Schwefelantimon aber muß mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge rauchender Salzſäure übergoſſen und die Miſchung bis zum Sieden erhitzt werden. Am beſten dient zur Darſtellung dieſes Gaſes, wenn es als Reagens dienen ſoll, das durch Glühen bereitete Schwefeleiſen, welches ſehr leicht

ſo erhalten wird, daß man ein Gemenge von 28 Th. gewöhnlicher Eiſenfeile und 24 bis 25 Th. Schwefelblumen in einem bis zu $\frac{3}{4}$ damit angefüllten und bedeckten heſſ. Schmelztiegel nur bis zum mäßigen Glühen und ſo ſtark erhitzt, daß die Maſſe ſchmilzt und der überſchüſſige Schwefel verdampft. Nach dem Erkalten läßt ſich das poröſe und etwas zuſammenhängende Schwefeleiſen leicht herausnehmen und mit den Fingern ſo weit zerkrümmeln, daß es ſich in ein Stöpſelglas geben läßt, in welchem es keine Veränderung beim Aufbewahren erleidet. 1 bis 2 Quentchen des gröblich zerkleinerten Schwefeleiſens entwickeln beim Übergießen mit ein paar Loth der gewöhnlichen verdünnten Schwefelſ. in der Kälte langſam und ununterbrochen Schwefelwaſſerſtoff. Manchmal iſt durch Hinzufügung von conc. Schwefelſ. oder von Waſſer die Gasentwickelung in Gang zu bringen, was aber nicht gut angeht, wenn in der Entwickelungsflaſche noch ein alter Bodenſatz ſich befindet. Ein Zurücktreten des Gaſes findet nicht leicht ſtatt, und das Gas kann viele Stunden hindurch in die Flüſſigkeiten geleitet werden (Wackenroder in Buchners Repert. XLVII S. 350). Will man eine raſche Gasentbindung bewirken, ſo iſt fein geriebenes Schwefeleiſen und mit 4 Th. Waſſer verdünnte Schwefelſäure anzuwenden. Das Gas muß, auf welche Art es auch entwickelt wird, wenn man es ganz rein zu haben wünſcht, bevor man es auffängt, durch Waſſer in einer beſondern Flaſche geleitet werden, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwickelung angewandten Flüſſigkeit, welche durch Spritzen mechaniſch mit dem Gaſe fortgehen, zu befreien. Zur Darſtellung des Schwefelwaſſerſtoffs im Großen kann das Schwefeleiſen ſo bereitet werden, daß man 2 Th. Eiſenfeile und 1 Th. Schwefelblumen mit Waſſer zu einem Teige macht und in einem Glaſe erhitzt, bis das Gemenge ſich erwärmt, ſchwarz wird und ein pulverförmiges Anſehen erhalten hat. Verdünnte Schwefelſäure entbindet daraus das Gas ſehr ſchnell. Aus Schwefelcalcium und Schwefelkalium erfolgt die Entwickelung des Gaſes ebenfalls ſehr reichlich; aber die Heftigkeit, womit dieſe von der Säure zerlegt werden, macht ſie zu dieſem Zwecke nicht ſo tauglich; auch entbindet ſich faſt immer zugleich etwas kohlenſaures Gas, da jene Schwefelverbindungen ſelten frei von den kohlenſauren Salzen ihres Alkali oder Erde ſind.

Die Schwefelwaſſerſtoffſäure iſt bei der gewöhnlichen Temperatur und bei dem gewöhnlichen Druck der Atmoſphäre gasförmig; bei einem Druck von 17 Atmoſphären wird ſie tropfbarflüſſig und ſtellt eine ſehr bewegliche Flüſſigkeit von 0,9 ſp. G. dar. Sie iſt als Gas farblos, hat einen eigenen ſtarken, höchſt unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern, der ſo intenſiv iſt, daß einige Blaſen hinreichen, ein ganzes Zimmer damit zu erfüllen; (Kaffeedeſtillat vernichtet ſeinen Geruch augenblicklich). Dieſes Gas iſt zum Einathmen untauglich, wirkt erſtickend, veranlaßt Ohnmachten, ja ſelbſt den Tod, ſo daß es zu den giftigſten Gasarten gehört und in dieſer Hinſicht der Blauſäure nur wenig nachſteht. Selbſt in Verbindung mit atmoſphäriſcher Luft iſt es noch ſehr giftig; ein Vogel, der in eine Atmoſphäre gebracht wurde, die nur $\frac{1}{1500}$ von dieſem Gas enthielt, ſtarb auf der Stelle, und ein Hund

von mittlerer Größe kam in einer Atmoſphäre um, welcher $\frac{1}{800}$ von dieſem Gas beigemengt war. Es kann jedoch ohne Gefahr eingeathmet werden, wenn es mit dem 600fachen Volumen atmoſphäriſcher Luft verdünnt iſt. Die Arbeiter in chemiſchen Laboratorien athmen oft viel Schwefelwaſſerſtoffgas ein, ohne auffallend ſchädliche Wirkungen zu empfinden. Arbeiten, bei denen ſich jedoch dieſes Gas in Menge entbindet, müſſen im Freien vorgenommen werden, und der Arbeiter hat dabei eine ſolche Stelle zu wählen, daß er von dem entweichenden Gaſe ſo wenig, als möglich, beläſtiget werde. Das Gas röthet Lakmus; (dasjenige, welches ſich bildet, wenn Waſſerdämpfe über glühenden Schwefelkies ſtreichen, und welches Lampadius als ganz rein erklärt, röthet Lakmus nicht); ſtrömt es aus der Entwickelungsröhre gegen die Zunge, ſo iſt ein ſaurer zuſammenziehender bitterer Geſchmack, der zugleich an den Geruch des Gaſes erinnert, bemerkbar. Es iſt untauglich, das Verbrennen brennbarer Körper zu unterhalten, mit Ausnahme der Metalle der Alkalien, die darinnen fort brennen. Es iſt aber ſelbſt brennbar, läßt ſich in Berührung mit atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgas entzünden, und gibt dabei Waſſer und ſchweflige Säure. Mit Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft vermengt, bildet es Knallluft, daher das aus der Entbindungsröhre ausſtrömende Gas ebenfalls beim Anzünden explodirt, weil ihm gewöhnlich atmoſphäriſche Luft beigemengt iſt. Aus den natürlichen ſogenannten hepatiſchen Mineralwaſſern ſetzt ſich durch Abſorption des Sauerſtoffs aus der Atmoſphäre, der ſich mit dem Hydrogen des Schwefelwaſſerſtoffs zu Waſſer verbindet, der ſogenannte Badſchwefel ab. Chlor, Jod und Brom zerſtören das Schwefelwaſſerſtoffgas, indem ſie ſich ſchon bei gewöhnlicher Temperatur mit deſſen Waſſerſtoff zu Salz-, Jod- und Bromwaſſerſtoffſäure verbinden, den Schwefel aber in Subſtanz abſcheiden. Iſt Chlor im Übermaße vorhanden, ſo bildet ſich zugleich etwas Schwefelchlorid. Es kann daher durch Chlorgas die Atmoſphäre von dem darin befindlichen Schwefelwaſſerſtoffgas augenblicklich befreit werden. Die Salpeterſäure, ſalpetrige Säure, das Salpetergas, die Chlor-, Jod- und ſchweflige Säure zerlegen gleichfalls das Schwefelwaſſerſtoffgas, deſſen Waſſerſtoff ſich mit dem Sauerſtoff der Säuren zu Waſſer vereinigt, der Schwefel aber ausgeſchieden wird. Leitet man Schwefelwaſſerſtoffgas durch Vitriolöl, ſo entſteht unter Abſcheidung von Schwefel Waſſer und ſchweflige Säure.

Schwefelwaſſerſtoffgas wird langſam vom Waſſer verſchluckt, jedoch ſchneller als kohlenſaures Gas, aber ſchwerer als Salzſäuregas. Eine geſättigte Auflöſung läßt ſich darſtellen, wenn in mit deſt. Waſſer gefüllte Flaſchen ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas einſtrömt, bis $\frac{2}{3}$ Waſſer ausgetrieben ſind, hierauf die Flaſchen noch unter Waſſer verſtopft und unter öfterm Lüften des Stöpſels geſchüttelt werden. Die Auflöſung iſt dann in kleine Flaſchen zu füllen, die luftdicht verſchloſſen, an einem kühlen Ort aufbewahrt werden müſſen. Man kann auch die mit Schwefelwaſſerſtoffgas angefüllten Flaſchen unter kaltem Waſſer öffnen, und von dieſem etwas eintreten laſſen. Dann verſchließt man die Flaſchen mit dem Finger unter Waſſer, ſchüttelt einige Au-

genblicke das eingedrungene Waſſer mit dem Gas, taucht die Mündung der Flaſche wieder unter das Waſſer, zieht den Finger einen Augenblick zurück, damit eine neue Quantität Waſſer eintrete und ſetzt dieſes Verfahren ſo lange fort, bis die Flaſche ganz mit Waſſer gefüllt iſt, oder bis kein Waſſer mehr eindringt. Um ſchnell eine wäſſerige Hydrothionſäure darzuſtellen, darf man nur eine Auflöſung des Schwefelbariums mit Schwefelſäure zerlegen und die Flüſſigkeit, welche jetzt Hydrothionſäure aufgelöſt enthält, von dem ausgeſchiedenen Schwerſpath hell abgießen. Die wäſſerige Hydrothionſäure iſt klar, beſitzt den Geruch des Gaſes, hat einen etwas ſäuerlichen Geſchmack und röthet die blauen Pflanzenſäfte. Sie verhält ſich übrigens chemiſch, wie das Schwefelwaſſerſtoffgas. In gut verſchloſſenen Gefäßen vor dem Zutritt der Luft geſchützt, läßt ſie ſich unverändert aufbewahren; doch iſt es gut, wenn zu mehrerer Sicherheit der Kork an der Mündung der Flaſche abgeſchnitten und dieſe mit Siegellack überzogen wird. In Berührung mit Luft entweicht ein Antheil Gas aus dem Waſſer, ein anderer erleidet eine Zerlegung durch den von der Flüſſigkeit abſorbirten Sauerſtoff, der ſich mit dem Waſſerſtoff der Säure zu Waſſer verbindet und den Schwefel ausſcheidet. Es iſt daher nothwendig, zur Darſtellung der wäſſerigen Schwefelwaſſerſtoffſ. ausgekochtes deſtillirtes Waſſer anzuwenden; denn da das gewöhnliche Waſſer Luft enthält, ſo wirkt dieſelbe zerlegend auf den Schwefelwaſſerſtoff ein, und der ausgeſchiedene Schwefel macht die Flüſſigkeit milchig. Durch gelindes Erwärmen entweicht die Hydrothionſäure ſchnell aus ihrer Auflöſung im gasförmigen Zuſtande. Alkohol abſorbirt ſein 6faches Volumen Schwefelwaſſerſtoffgas. Die Auflöſungen der reinen Alkalien und alkaliſchen Erden verſchlucken dieſes Gas begierig und indem ſich durch den Waſſerſtoff deſſelben die fixen Alkalien und Erden zu Metall reduciren, das Ammoniak aber durch den Waſſerſtoff, mit welchem es ſich verbindet, in Ammoniummetall übergeht, verbindet ſich der freigewordene Schwefel mit den hergeſtellten Metallen zu auflöslichen Schwefelmetallen. Hierbei wird aber nur die erſte Schweflungsſtufe dieſer Metalle gebildet, und das ferner in die Auflöſung derſelben geleitete Schwefelwaſſerſtoffgas vereinigt ſich nun als ſolches mit den Schwefelmetallen zu ſchwefelwaſſerſtoffſauren Schwefelmetallen. Dieſe Salze, die zum Theil kryſtalliſirbar ſind, werden aber durch Einwirkung der Luft, Wärme und Säuren zerlegt; ſie ſind, ausgenommen das ſchwefelwaſſerſtoffſ. Ammonium (von welchem beim Schwefel-Ammonium noch ſpeciell die Rede ſeyn wird) ohne pharmaceutiſches Intereſſe. Das Schwefelwaſſerſtoffgas zerfällt, durch glühende Porcellanröhren ſtreichend, zum Theil in ſich ausſcheidenden Schwefel und in Waſſerſtoffgas. Es beſteht aus gleichen Atomen Schwefel und Waſſerſtoff oder dem Gewichte nach aus 94,176 Schwefel und 5,824 Waſſerſtoff.

Das Schwefelwaſſerſtoffgas wird durch viele Metalle zerſetzt, indem ſich dieſe mit dem Schwefel verbinden und ein gleiches Volumen reines Waſſerſtoffgas zurücklaſſen. Das Anlaufen der Metalle mit brauner oder ſchwarzer Farbe, wenn ſie oder die von ihnen verfertigten Gefäße der Einwirkung dieſer Gasart ausgeſetzt ſind, rührt von der erwähnten Zerſetzung derſelben

her. Am leichteſten läßt ſich dem Schwefelwaſſerſtoffgas der Schwefel entziehen, wenn man es bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmoſphäre anhaltend mit Queckſilber oder Zinnamalgam ſchüttelt; daher es auch nicht über Queckſilber aufgefangen oder aufbewahrt werden kann. Viele Metalloxyde wirken bei mäßiger Erwärmung auf das Schwefelwaſſerſtoffgas durch doppelte Wahlverwandtſchaft; ihr Sauerſtoff verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff zu Waſſer, und der Schwefel mit dem hergeſtellten Metall zu einem Metallſulfurid. Bei einigen erfolgt dieſe Zerlegung ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. beim Bleioxyd, bei andern erſt dann, wenn das Gas über das rothglühende Oxyd ſtrömt, wie bei der Kalkerde. Wieder andere Metalloxyde, wie Thonerde, Beryllerde ꝛc. erleiden gar keine Veränderung durch Schwefelwaſſerſtoffgas. Die Salze der eigentlichen Metalle werden größtentheils ſowohl in trockner, als vorzüglich in aufgelöſter Geſtalt durch Schwefelwaſſerſtoff zu Schwefelmetallen gefällt mittelſt der vorerwähnten Zerſetzung durch doppelte Verwandtſchaft. Die meiſten dieſer Schwefelmetalle ſind ſo intenſiv gefärbt, dabei ſo unlöslich, daß die kleinſte Spur eines Metalloxyds, wie z. B. von Bleioxyd, in einer Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoffgas entdeckt wird. Dagegen zeigen aber auch die Metalloxyde, vorzüglich die Bleiſalze, und namentlich das mit Ammoniak verbundene ſalpeterſaure Silberoxyd eben ſo jede Spur von Schwefelwaſſerſtoff an; ſchreibt man z. B. auf ein Papier mit einer Auflöſung von Bleizucker und läßt hierauf nur wenige Blaſen Schwefelwaſſerſtoff in einem geräumigen Zimmer entwickeln, ſo erſcheint nach ſehr kurzer Zeit die vorher unſichtbare Schrift braun gefärbt. Wird ein mit einem Salzzeuger verbundenes Metall aus ſeiner Auflöſung durch Schwefelwaſſerſtoff gefällt, ſo tritt der Waſſerſtoff der Säure an den Salzzeuger, mit dieſem eine Waſſerſtoffſäure bildend, die im Waſſer gelöſt bleibt, während dagegen der Schwefel, von dem Metall angezogen, ſich in dieſer Verbindung als Schwefelmetall ausſcheidet. Die Auflöſungen der Salze der Alkalien, alkaliſchen Erden und eigentlichen Erden werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas nicht gefällt. Die Salze derjenigen Metalle, welche für ſich oder mit Schwefel verbunden das Waſſer bei gewöhnlicher Temperatur zerſetzen, wenn ſie mit einer wäſſerigen Säure in Berührung kommen, werden aus ihren ſauren Auflöſungen gar nicht, aus neutralen theilweiſe, aus alkaliſchen hingegen vollſtändig durch Schwefelwaſſerſtoff gefällt. Zu dieſen gehören die Salze des Eiſens, Mangans, Zinks, Kobalts und Nickels. In ſauren und neutralen Eiſenoxydulſalzen bewirkt Schwefelwaſſerſtoffgas in der Regel keinen Niederſchlag; in alkaliſch gemachten Eiſenoxydulauflöſungen entſteht aber dadurch ſogleich ein ſchwarzer Niederſchlag. Das an eine ſchwache Säure gebundene Eiſenoxydul wird aber von Schwefelwaſſerſtoffgas gefällt; löſt man etwas Eiſenvitriol in einem kohlenſauren Kalk enthaltenden Waſſer auf, ſo ſchlägt dieſes Gas ſchnell ſchwarzes Schwefeleiſen nieder, weil in dieſem Falle das ſchwefelſaure Eiſenoxydul durch den kohlenſauren Kalk in kohlenſaures Eiſenoxydul verwandelt wird. Stumpft man die Säure der Eiſenvitriollöſung durch Ammoniak völlig ab, ſo entſteht dann durch Schwefelwaſſerſtoffgas in dieſer

Auflöſung ebenfalls ſchwarzes Schwefeleiſen als Niederſchlag. In neutralen oder ſauren Eiſenoxydauflöſungen verurſacht Schwefelwaſſerſtoffgas einen milchigweißen Niederſchlag von abgeſchiedenem Schwefel, indem der Schwefelwaſſerſtoff das Eiſenoxyd zu Eiſenoxydul auf Koſten ſeines Waſſerſtoffs reduzirt und ſein Schwefel ſich ausſcheidet. Die ſauren Auflöſungen der Zinkſalze werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas nicht verändert; in neutralen Zinkoxydauflöſungen entſteht dadurch ein weißer Niederſchlag von Schwefelzink. Doch iſt nothwendig, daß man die Zinkauflöſungen hinreichend mit reiner Schwefelſäure anſäuert, da ſonſt ſelbſt aus ziemlich ſtark ſauer reagirenden Auflöſungen ſchon das Zink theilweiſe durch Schwefelwaſſerſtoff gefällt wird. Die ſauren und neutralen Auflöſungen des Mangan werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas nicht verändert, nur die Manganſalze mit einer ſchwachen Säure erleiden, ähnlich den Eiſenſalzen, eine Zerſetzung. Die durch Ammoniak alkaliſch gemachten Auflöſungen geben aber auf Zuſatz von Schwefelwaſſerſtoff einen blaſſen, fleiſchrothen Niederſchlag, der ſich aber bald oxydirt und eine braunſchwarze Farbe annimmt. Die Manganoxyd-Auflöſungen werden milchweiß gefällt von abgeſchiedenem Schwefel, indem der Schwefelwaſſerſtoff das Oxyd zu Oxydul reduzirt.

Der Schwefelwaſſerſtoff kann aber auch organiſche in Waſſer aufgelöſte Stoffe farbig niederſchlagen, welche Niederſchläge leicht für Schwefelmetalle anzuſehen ſind; daher bei Anwendung deſſelben zur Entdeckung metalliſcher Verunreinigungen bei Arzneipräparaten hierauf vorzügliche Rückſicht genommen werden muß, um in keine Täuſchungen zu verfallen. (Buchners Repertorium. Band 14. S. 473.)

Der Schwefelwaſſerſtoff wird häufig als Reagens angewendet, ſowohl in Gasform als in Waſſer aufgelöſt. In letzterer Form iſt er ſchon längſt unter dem Namen Hahnemanniſche Weinprobe (Liquor probatorius Hahnemanni) gekannt und vorzüglich zur Prüfung der Weine auf einen Bleigehalt angewendet worden. Hahnemann ſtellte dieſe Probeflüſſigkeit auf die Weiſe dar, daß er ein Gemenge von 2 Quentchen Schwefelcalcium und eben ſo viel Weinſteinſäure mit 16 Unzen Waſſer in einem verſchloſſenen Medizinglaſe, deſſen Stöpſel zuweilen geöffnet wurde (damit das ſich entbindende Gas das Glas nicht zerſprengt), erſt ¼ Stunde hindurch ſchüttelte, dann zum Abſetzen eine Stunde hindurch hinſtellte und hierauf die Flüſſigkeit in ein anderes Glas, in welchem ſich ½ Unze Weinſteinſäure befand, ſo klar wie möglich vom Bodenſatz abgoß. Durch die Weinſteinſäure wird das Schwefelcalcium zerlegt; das Calcium ſich auf Koſten eines hierbei zerſetzt werdenden Antheils Waſſer durch den Sauerſtoff deſſelben zur Kalkerde oxydirend bildet nun als ſolche, ſich mit der Weinſteinſäure vereinigend, die ſchwerlösliche weinſteinſ. Kalkerde, der Waſſerſtoff des zerlegten Waſſers aber den frei gewordenen Schwefel aus dem Schwefelcalcium aufnehmend vereinigt ſich mit dieſem zu Schwefelwaſſerſtoffgas, das aber von dem vorhandenen Waſſer zur flüſſigen Schwefelwaſſerſtoffſäure aufgelöſt wird. Der Gehalt an freier Weinſteinſäure gibt dieſer Probeflüſſigkeit in manchen Fällen einen Vorzug vor der gewöhnlichen wäſ-

ſerigen Schwefelwaſſerſtoffſäure, indem ſie nur die in Flüſſigkeiten befindlichen ſchädlichen Metalle wie Kupfer, Blei, Arſenik, nicht aber das Eiſen niederſchlägt. Da aber Wittſtock (Bremer's Zuſätze und Verbeſſerungen zur Pr. Pharmac. S. 246) und Lindes (deſſen Verſuch einer Darſtell. der Lehre von den Reag. S. 126) beobachtet haben, daß auch aus ſauren Flüſſigkeiten das Eiſen durch Schwefelwaſſerſtoff gefällt wird, wenn dieſelben zugleich organiſche Stoffe enthalten, ſo dürfte obiges Präparat nicht immer die Fällung des Eiſens verhindern. Die Preuß. Pharm. läßt dieſe Probeflüſſigkeit aus 4 Unzen wäſſeriger Hydrothionſäure und 1 Drachme Weinſteinſäure zuſammenſetzen, indem das Schwefelcalcium auch zuweilen unterſchwefligſ. Kalkerde enthält, aus welcher gleichzeitig mit der Schwefelwaſſerſtoffſäure ſchweflige S. entbunden wird, beide Säuren aber zerſetzend auf einander wirken, ſo daß dann in der Probeflüſſigkeit nur wenig Schwefelwaſſerſtoffſäure aufgelöſt iſt.

Als Reagens wird die Schwefelwaſſerſtoffſäure gewöhnlich als Gas angewendet, mit welchem man die zu prüfende Flüſſigkeit vollſtändig ſättigen muß, ſo nemlich, daß ſie deutlich darnach riecht, denn nur in dieſem Fall läßt ſich eine Reaction mit Sicherheit erwarten. Zu denjenigen Metallen, welche unter allen Umſtänden, d. h. ſowohl aus ſauren, als neutralen oder alkaliſchen Auflöſungen, durch Schwefelwaſſerſtoffgas gefällt werden, gehören das Blei, Kadmium, Kupfer, Queckſilber, Silber, Wismuth und Zinn, letzteres aber nur als Oxydul.

In Bleiauflöſungen bewirkt das Schwefelwaſſerſtoffgas einen ſchwarzen Niederſchlag von Schwefelblei. Bei äußerſt geringen Mengen wird die Flüſſigkeit nur braun gefärbt. Wird in eine Flüſſigkeit, welche ſuspendirtes ſchwefelſaures Bleioxyd und viel überſchüſſige Schwefelſäure enthält, Schwefelwaſſerſtoffgas geleitet, ſo wird das Bleiſalz faſt gar nicht geſchwärzt, höchſtens da ein wenig grau, wo das einſtrömende Gas unmittelbar das Pulver trifft. Selbſt eine große Menge Salpeterſäure vermag Ähnliches zu bewirken (Wittſtock Pharmac. Centr. Blatt 1833. S. 680). Kadmiumauflöſungen fällt Schwefelwaſſerſtoffgas gelb. Der Niederſchlag iſt im Ätzammoniak unauflöslich. Kupfer wird aus allen ſeinen Auflöſungen ſchwarz und nur wenn die Menge deſſelben gering iſt, dunkelbraun von dieſem Gas gefällt. Queckſilber. Nach Verſchiedenheit der Oxydationsſtufe deſſelben erſcheint der Niederſchlag verſchieden gefärbt. In den neutralen und ſauren Auflöſungen der Oxydulſalze bringt Schwefelwaſſerſtoffgas ſogleich einen ſchwarzen Niederſchlag von Schwefelqueckſilber im minimo des Schwefels hervor; die neutralen und ſauren Queckſilberoxyd-Auflöſungen werden hingegen von jenem Gas anfangs weiß, dann gelb, hierauf braun und erſt ganz zuletzt ſchwarz niedergeſchlagen. Die erſt zugeſetzten Antheile des Schwefelwaſſerſt. entziehen dem Oxyd nur ſo viel Sauerſtoff, daß es als Oxydulſalz mit Schwefel verbunden niederfällt; mehr Zuſatz von Schwefelwaſſerſtoff erzeugt dann zugleich Schwefelqueckſilber, bis zuletzt durch einen Überſchuß von Schwefelwaſſerſtoffgas alles Queckſilberſalz zerſetzt iſt, wo der Niederſchlag dann ganz aus Schwefelqueckſilber beſteht. In der Sublimatauflöſung fällt zuerſt

beim Einſtrömen des Schwefelwaſſerſtoffgaſes Calomel mit Schwefel verbunden nieder, bis erſteres zuletzt auch in Schwefelquecksilber übergeht. Iſt die Sublimatauflöſung ſehr verdünnt, ſo erſcheint gleich anfangs ein gefärbter Präzipitat, der ſchnell eine ſchwarze Farbe annimmt. Selbſt bei einer 15000fachen Verdünnung des Oxydſalzes iſt die dunkle bräunliche Färbung eben noch merklich. Die Auflöſungen des Quecksilbercyanids (Cyanquecksilber im maximo) machen hievon eine Ausnahme, indem ſie ſchon von den erſten Blaſen des Gaſes ſchwarz gefärbt werden. Silberauflöſungen geben einen ſchwarzen Niederſchlag beim Durchleiten von Schwefelwaſſerſtoffgas, der im Ammoniak unauflöslich iſt. Wismuthauflöſungen werden gleich den Bleioxydauflöſungen durch Schwefelwaſſerſtoff ſchwarz gefällt. Zinnoxydulſalze fällt Schwefelwaſſerſtoffgas dunkelbraun, der Niederſchlag iſt erſtes Schwefelzinn und kann wegen Ähnlichkeit der Farbe leicht mit den durch dasſelbe Fällungsmittel in den Bleiſalzen hervorgebrachten Niederſchlag verwechſelt werden. (S. Acetum destillat.) Andere Metalle, wie Antimon, Arſenik, Gold, Platin und Zinnoxyd werden nur aus ſauren Auflöſungen vollſtändig, aus neutralen dagegen nur theilweiſe und aus alkaliſchen gar nicht durch Schwefelwaſſerſtoffgas gefällt. Die ſauren Auflöſungen des Antimons, daſſelbe mag als Oxyd, als antimonige oder Antimon-Säure darin enthalten ſeyn, werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas gefällt. Der Niederſchlag aus den ſauren Oxydauflöſungen iſt roth (einfach Schwefelantimon), iſt die Auflöſung neutral, ſo ſcheidet ſich der rothe Niederſchlag erſt dann ab, wenn man Salzſäure zuſetzt oder die Auflöſung auch nur erhitzt. Antimonige Säure und Antimonſäure werden, wenn ſie in Salzſäure aufgelöſt ſind, durch Schwefelwaſſerſtoffgas orangefarben gefällt, die Farbennüance iſt jedoch ſo wenig verſchieden, daß ſich beide Niederſchläge nicht von einander unterſcheiden laſſen. Arſenik. In der Auflöſung der arſenigen Säure (weißen Arſenik) bringt Schwefelwaſſerſtoffgas eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit, oder beim Erhitzen, einen gelben Niederſchlag von Schwefelarſenik hervor. Setzt man indeſſen zu der Auflöſung der arſenigen Säure etwas Salzſäure, ſo entſteht der gelbe Niederſchlag, der bei einer concentrirten Auflöſung mehr orangegelb erſcheint, ſogleich. Derſelbe Niederſchlag erfolgt auch in den ſauren Auflöſungen der arſenigſauren Salze durch Schwefelwaſſerſtoffgas; er iſt in Ätzalkalien und ſelbſt in einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali leicht auflöslich. Die Hahnemanniſche Probeflüſſigkeit bewirkt aber ſogleich in der Auflöſung der arſenigen Säure den gelben Niederſchlag von Schwefelarſen. In den durch Salzſäure angeſäuerten Auflöſungen der arſenikſauren Salze bewirkt Schwefelwaſſerſtoffgas einen hellgelben Niederſchlag, in verdünnten Auflöſungen entſteht dieſer aber nicht auf der Stelle, ſondern erſt nach langem Stehen, oder wenn das Ganze erwärmt wird. Diejenigen Stoffe, welche die durch Schwefelwaſſerſtoff in der Auflöſung der arſenigen Säure erzeugten Niederſchläge auflöſen, nehmen auch dieſen Niederſchlag leicht auf. Der Schwefelarſen unterſcheidet ſich durch ſeine leichte Auflöslichkeit in Ätzammoniak leicht von dem Schwefelcadmium, das ihm übrigens ſehr ähnlich, aber in Ätzammo-

niak unauflöslich iſt. Goldchloridauflöſung wird durch Schwefelwaſſerſtoffgas ſchwarz präzipitirt; die Platinauflöſung wird zwar auch von dieſem Gas braun gefärbt, aber erſt nach längerer Zeit entſteht ein ſchwarzer Niederſchlag. Die Zinnoxydſalzauflöſungen erleiden von dem Schwefelwaſſerſtoffgas nicht ſogleich eine Fällung; erſt nach einiger Zeit erſcheint ein gelber Niederſchlag von Schwefelzinn im maximo des Schwefels, deſſen Menge ſich durch längeres Stehen vermehrt.

Das reine Schwefelwaſſerſtoffgas wird von Kalkwaſſer völlig abſorbirt, ohne daß es ſolches trübt oder einen Rückſtand hinterläßt. Im erſtern Falle würde es kohlenſaures Gas und im zweiten entweder Waſſerſtoffgas oder atmoſphäriſche Luft enthalten. Die wäſſerige Schwefelwaſſerſtoffſäure kann zwar kein Waſſerſtoffgas oder gemeine Luft enthalten, wohl aber Kohlenſäure, auf welche ſie daher geprüft werden muß.

Der Schwefel verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff auch noch zu einem tropfbar-flüſſigen, ölartigen Körper, welcher mehr Schwefel als die Schwefelwaſſerſtoffſäure enthält und welcher dargeſtellt wird, wenn man ein durch ſtundenlanges Kochen von gleichen Theilen Schwefel und Kalkerde mit 12 Theilen Waſſer dargeſtelltes Schwefelcalcium oder auch eine geſättigte Auflöſung des 3ten Schwefelkaliums nach und nach in mäßig verdünnte und etwas erwärmte Salzſäure gießt. Unter Entwicklung von etwas Schwefelwaſſerſtoffgas, ſammelt ſich am Boden des Gefäßes ein ölartiger Körper, welcher auch zuweilen in Tropfen auf der Flüſſigkeit ſchwimmt und ſich durchs Filtrum abſondern läßt. Dieſe Subſtanz wird aber nur dann erhalten, wenn die Säure in der Flüſſigkeit vorwaltet, auſſerdem er ſogleich in Schwefel und Schwefelwaſſerſtoffgas zerfällt. Dieſes Produkt hat den Namen hydrogenirter Schwefel, hydrothionige Säure erhalten. Es iſt in Waſſer und Alkohol unauflöslich, hat einen, von jenem des Schwefelwaſſerſtoffgas verſchiedenen unangenehmen Geruch und Geſchmack, verbreitet erwärmt Dämpfe, welche die Augen und die Naſe ſtark reizen, zerſetzt ſich nach und nach ſelbſt in verſchloſſenen Gefäßen, wobei er eine klebrige, halbdurchſichtige Maſſe zurückläßt, welche in einigen Tagen erſtarrt. Nur in ſehr gut verſchloſſenen und gut damit angefüllten Flaſchen läßt er ſich an einem kühlen Ort unverändert aufbewahren. Derſelbe Körper bildet ſich bei der Darſtellung der Schwefelmilch, wenn die Säure zu raſch zu der Schwefelkaliumauflöſung geſetzt wird, wobei alsdann gleichfalls an einer Stelle das Schwefelkalium mit einem Überſchuß von Säure in Berührung kommt, ſich hydrogenirter Schwefel bildet, der aber gleich wieder zerlegt wird; auf ähnliche Art entſteht das ſogenannte ſtinkende Schwefelharz Weſtrumbs. (Mitſcherlichs Chem. S. 503).

Acidum malicum. Aepfelſäure.

Dieſe Säure wurde zuerſt von Scheele als eine eigenthümliche Säure aufgeführt; er kannte ſie aber nur im flüſſigen Zuſtande. Die Äpfelſäure iſt

nächſt der Sauerkleeſäure diejenige Säure, die am häufigſten im Pflanzenreiche vorkommt, theils frei, theils mit Baſen verbunden. Der Saft der unreifen und reifen ſauren Äpfel, der Berberisbeeren, der Vogelbeeren, der Schlehen u. a. m. enthalten die Äpfelſäure mit wenig Zitronenſäure verbunden, dagegen der Saft der Stachelbeeren, der Johannisbeeren, Himbeeren ꝛc. faſt eben ſo viel Zitronen- als Äpfelſäure enthält. Der äpfelſaure Kalk findet ſich in dem Safte mehrerer Gewächſe mit dicken ſaftigen Blättern, vorzüglich des Hauslauchs, mehrerer Arten Crassula ꝛc. Wird über 1 Theil Zucker eben ſo viel verdünnte Salpeterſäure abdeſtillirt, ſo findet ſich in der rückſtändigen ſyrupdicklichen Flüſſigkeit neben der erzeugten Sauerkleeſäure noch eine andere von dieſer verſchiedene Säure, die Scheele für Äpfelſäure erklärte, von der es aber noch unentſchieden iſt, ob ſie nicht vielmehr als eine eigene Säure betrachtet werden muß.

Die Äpfelſäure läßt ſich aus dem Äpfelſafte abſcheiden, wenn man denſelben kochend mit Kreide ſättigt, die Flüſſigkeit von dem weißen Rückſtand abfiltrirt und ſolche bis zur dünnen Saftconſiſtenz abdampft. Gießt man jetzt zu der ſo weit eingeengten Flüſſigkeit Alkohol, ſo fällt äpfelſaurer Kalk als ein gelblichweißes Pulver nieder, das man nach dem Abſpühlen mit etwas Alkohol auf einem Filter trocknet. Durch Digeriren des trocknen äpfelſ. Kalks mit 8 Th. Waſſer und ½ Theil Vitriolöl wird die Äpfelſäure in Freiheit geſetzt und von dem vorhandenen Waſſer aufgenommen; man trennt die Auflöſung von dem entſtandenen Gyps durchs Filtriren und verdunſtet ſolche in einer gläſernen Schale bei gelindem Feuer zur Syrupsdicke, wo die Äpfelſäure mit ſchleimigen und andern Stoffen verbunden im flüſſigen Zuſtande erhalten wird. Um die Äpfelſäure in Kryſtallen darzuſtellen, iſt das von Liebig angegebene Verfahren (Ann. d. Ph. V. S. 141) zu befolgen: Es wird nemlich nach demſelben der vorher aufgekochte und filtrirte Vogelbeerſaft mit kohlenſaurem Alkali oder kohlenſ. Kalk beinahe aber nicht ganz geſättigt, mit Bleiſalpeter gefällt und das Ganze einige Tage ruhig ſtehen gelaſſen, während welcher Zeit der Niederſchlag in gelblichweiße Nadeln übergehet, die ſich von der Mutterlauge und überſchüſſig zugeſetztem Bleiſalpeter durch Aufgießen von friſchem W. befreien laſſen. Das ſo erhaltene noch unreine äpfelſ. Bleioxyd wird mit verdünnter Schwefelſ. bis zum Aufhören ſeiner kryſtalliniſchen Beſchaffenheit in einer Schale gekocht, die breiartige Maſſe, enthaltend ſchwefelſ. Blei, freie Schwefelſ., Äpfelſäure, Farbſtoff, Schleim und andere im Vogelbeerſ. vorhandene Säuren, mit einer Auflöſung von Schwefelbaryum in kleinen Portionen verſetzt, bis eine davon abfiltrirte klare Probe durch zugeſetzte Schwefelſäure getrübt wird, die ſauer reagirende klare und kaum gefärbte Flüſſigkeit nun vom Bodenſatze abfiltrirt, mit Schwefelbaryum und zuletzt mit kohlenſ. Baryt vollkommen geſättigt und zum Kochen erhitzt. Die von dem hierbei entſtandenen Niederſchlag — zitronenſ. Baryt — abfiltrirte, jetzt nur äpfelſaure Baryterde aufgelöſt enthaltende Flüſſigkeit wird nun ſo lange mit verdünnter Schwefelſ. verſetzt als ſich Schwerſpath ausſcheidet, von demſelben getrennt, behutſam zur Syrupsdicke verdunſtet und der Kryſtalliſa-

tion überlaſſen. Nach einigen Tagen hat ſich die Äpfelſäure in kleinen Kryſtallen ausgeſchieden.

Aus dem mit einer Baſis geſättigten Vogelbeerſaft fällt auf zugeſetzte Bleiſalpeterauflöſung äpfelſaures Bleioxyd mit färbenden und ſchleimigen Stoffen verbunden nieder. Beim Kochen des Niederſchlags mit Schwefelſäure verbindet ſich dieſe mit dem Bleioxyd zu Bleivitriol, die Äpfelſäure ſcheidet ſich aus und bildet nun in Gemeinſchaft des Bleivitriols und der anderweitig vorhandenen Stoffe die vorerwähnte breiartige Maſſe. Das hierauf der breiartigen Maſſe zugeſetzte Schwefelbaryum wird durch Zerſetzung eines Antheils Waſſer in Baryterde und Schwefelwaſſerſtoff zerlegt und durch erſtern die freie Schwefelſäure zu Schwerſpath gebunden, durch letzteren aber der größte Theil des Bleivitriols in Schwefelblei verwandelt, das nun, die Stelle der Kohle vertretend, die färbenden und ſchleimigen Theile aufnimmt, ſo daß nun die abfiltrirte Flüſſigkeit nur noch Äpfelſäure nebſt etwas Zitronenſ. enthält. Bei der jetzt folgenden Sättigung der Flüſſigkeit mit Baryterde entſteht äpfelſaurer und zitronenſaurer Baryt, erſterer bleibt aufgelöſt, während letzterer als ein ſchwer auflösliches Salz herausfällt. Schwefelſäure zerſetzt den äpfelſauren Baryt und die reine Äpfelſäure bleibt jetzt allein in der Flüſſigkeit gelöſt. Ein etwaniger Rückhalt von Baryterde, da Überſchuß von Schwefelſäure zu vermeiden iſt, läßt ſich aus der flüſſigen Äpfelſ. dadurch entfernen, daß man dieſelbe bis zu einer gewiſſen Conſiſtenz abdampft und die Äpfelſäure mittelſt Alkohol aufnimmt, wo die geringe Menge des beigemiſchten Barytſalzes ungelöſt zurückbleibt.

Die Äpfelſäure kryſtalliſirt nur ſchwierig in kleinen Säulen, die ſich kugelförmig anhäufen, bei gelinder Wärme ſchmelzen, in offenem Feuer mit Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker verbrennen, bei der trocknen Deſtillation zuerſt ihr Kryſtallwaſſer fahren laſſen, dann ſich braun färben, eine waſſerhelle, aber angebrannt riechende ſaure Flüſſigkeit abgeben, während ſich zugleich feine, lange Nadeln ſublimiren. Sowohl letztere als die ſaure Flüſſigkeit ſind beſondere Säuren, die man als brenzliche Äpfelſäuren bezeichnet. Die Äpfelſäure ſelbſt iſt geruchlos, ſchmeckt ſtark, aber angenehm ſauer, zerfließt an feuchter Luft, löſt ſich daher in jedem Verhältniß im Waſſer auf und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Vitriolöl verwandelt ſie in Waſſer und Kohlenſ., die Salpeterſäure aber in Sauerkleeſäure. Die unreine, ſchleimige und farbige Stoffe enthaltende Äpfelſ., erſcheint als ein brauner, dicker, klebriger Syrup, iſt nicht kryſtalliſirbar, geruchlos, mäßig ſauer, in dünnen Lagen an trockner Luft zu einem Firniß austrocknend. Von den andern Pflanzenſäuren unterſcheidet ſich die Äpfelſäure ſchon darin, daß ſie mit der Kalkerde ein in Waſſer auflösliches Salz darſtellt, das aus ſeiner Auflöſung durch Alkohol in weißen Körnern ausgefällt wird. Das mit unreiner Säure dargeſtellte Kalkſalz röthet ſchwach Lakmus, und Alkohol fällt es aus ſeiner wäſſerigen Auflöſung als eine ſchmierige Maſſe, die auf dem Nagel zu einem Firniß austrocknet. Das gereinigte äpfelſaure Bleioxyd iſt nur wenig in kaltem Waſſer auflöslich; in kochendes Waſſer eingetragen, löſt

es ſich zwar auf, allein es ſchmilzt auch leicht darin zu einer harzähnlichen Maſſe, die ſich feſt anſetzt und leicht eine braune Farbe annimmt. Nach Pfaff (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. 357) iſt das Kupferoxyd-Ammoniak ein ſehr empfindliches Reagens auf Äpfelſäure. Tropft man eine Auflöſung dieſes Salzes in Äpfelſäure, ſo nimmt die Flüſſigkeit eine ſchön piſtaziengrüne Farbe an, nicht unähnlich der, welche man mit arſeniger Säure erhält, nur muß das Kupferoxyd-Ammoniak gerade bis zur Sättigung der Säure zugeſetzt werden. Die grüne Farbe, welche das Zwiebeldecoct von Kupferoxyd-Ammoniak annimmt, rührt von den darin enthaltenen äpfelſauren Salzen her.

Die Äpfelſäure beſteht nach Liebig aus 4 At. Kohlenſtoff, 4 At. Waſſerſtoff, 4 At. Sauerſtoff. Sie hat demnach genau dieſelbe Zuſammenſetzung wie die Zitronenſäure, von der ſie alſo eine iſomeriſche Modification iſt, ähnlich wie die Traubenſäure von der Weinſteinſäure. Übrigens unterſcheiden ſich beide Säuren in ihren Eigenſchaften ſehr von einander.

Die Äpfelſäure iſt für ſich nicht officinell; ſie macht aber einen Beſtandtheil mehrerer Fruchtſäfte aus, die in der Arzneikunde angewendet werden. Der äpfelſaure Kalk iſt jedoch früher mit Erfolg als ein wirkſames Heilmittel gebraucht worden. Das Extractum ferri pomatum iſt ein mit ſchleimigen, zuckerartigen, extractiven ꝛc. Theilen vermengtes äpfelſaures Eiſenoxyd. Es wird zur Darſtellung dieſes Präparats der Saft von ſauren Äpfeln mit Eiſenfeile ſo lange erhitzt, bis die Säure in dem Äpfelſafte völlig mit Eiſen geſättigt iſt, die Flüſſigkeit dann durch Leinwand colirt und im Waſſerbade bis zur Extractdicke verdunſtet. Zweckmäßiger geſchieht die Bereitung dieſes Mittels auf die Art, daß man den durch Zerreiben von geſchälten ſäuerlichen Äpfeln erhaltenen Brei mit dem 6ten Theil ſeines Gewichts Eiſenfeile einige Tage unter öfterem Umrühren in Digeſtion ſtellt, bis ſich kein Waſſerſtoffgas mehr entwickelt und die gebildete grünlichſchwarze Maſſe einen ſtark eiſenhaften Geſchmack angenommen hat. Dann iſt dieſelbe noch einige Zeit in einem eiſernen Gefäß zu kochen, zu coliren und auszupreſſen, und daſſelbe Verfahren mit dem Rückſtand noch einmal mit Zuſatz von etwas Waſſer zu wiederholen, um demſelben möglichſt alle auflöslichen Theile zu entziehen. Sämmtliche colirte Flüſſigkeit iſt dann auf die ſchon angegebene Weiſe zur Extractdicke zu bringen. Die Anwendung des Äpfelbreies vor dem ausgepreßten Äpfelſaft gewährt den Vortheil, daß die ſchwache Einwirkung des Äpfelſaftes durch die in dem Brei vorhandene atmoſphäriſche Luft ſehr unterſtützt wird, indem das Eiſen jetzt nicht allein mittelſt des Sauerſtoffs des Waſſers, ſondern auch durch den Sauerſtoff der Luft oxydirt wird und in dieſem Zuſtande ſich mit den Säuren im Äpfelſaft leicht verbindet. In einem lange Zeit aufbewahrten Extracte finden ſich oft körnige Kryſtalle. Man muß das Eiſenextract vorzüglich ſorgfältig auf eine Verunreinigung mit Kupfer prüfen, da die Eiſenfeile oft mit Kupferfeile verunreinigt vorkommt. Das Kupfer wird erkannt, wenn eine in die Auflöſung des Extracts geſtellte blanke Meſſerklinge ſich mit einem Kupferhäutchen überzieht, oder wenn ein Theil des Extracts eingeäſchert wird, und der auf den Rückſtand gegoſſene Sal-

miakgeiſt eine blaue Farbe annimmt. Statt der Eiſenfeile kann man ſich auch kleiner eiſerner Nägel oder des Eiſendrahts bedienen, wo eine Kupferverunreinigung des Präparats dann nicht zu befürchten ſteht. Früher bereitete man aus dem Safte der Quitten auf gleiche Weiſe das Extr. ferr. cydoniat., das aber von dem Eiſenextract nicht weſentlich verſchieden iſt.

Acidum muriaticum. Acidum salis. Acidum hydrochlorinicum. Spiritus salis acidus. Salzſäure. Chlorwaſſerſtoffſäure. Saurer Salzgeiſt.

Die Salzſäure kommt in der Natur nur ſelten im freien Zuſtande vor; ſie findet ſich im Waſſer aufgelöſt in der Nähe der Vulkane, ſo wie ſie auch neben der Schwefelſäure in dem ſogenannten Eſſigfluß in Amerika enthalten iſt. Die Säure im Magen der Thiere iſt ebenfalls Salzſäure, wo ſie die Function zu haben ſcheint, die Verdauung zu befördern. Sie bildet ſich, wenn ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Chlorgas und Waſſerſtoffgas bei gewöhnlicher Temperatur dem Tageslichte ausgeſetzt wird; wirkt auf dieſes Gasgemenge das Sonnenlicht ein, ſo entſteht eine heftige Erploſion, desgleichen, wenn es mit einem Lichte oder durch den electriſchen Funken entzündet wird. Es erzeugt ſich hierbei aus dem Gasgemiſch ein gleiches Volumen ſalzſaures Gas. Werden die Chloralkalimetalle mit einer ſtarken wäſſerigen Sauerſtoffſäure behandelt, ſo wird das Waſſer zerſetzt; der Sauerſtoff deſſelben verbindet ſich nemlich mit dem Metall zum Oryd, während der Waſſerſtoff mit dem Chlor zur Salzſäure zuſammentritt. Die Sauerſtoffſäure verbindet ſich dann mit dem Oryd zu einem Neutralſalz. Im waſſerfreien Zuſtande iſt die Salzſäure ein Gas, welches man ſich durch Zerlegung des Kochſalzes mittelſt Schwefelſäure verſchaffen kann. Es ſind hierzu 59 Theile Kochſalz mit 49 Schwefelſäure, die mit etwas Waſſer verdünnt ſeyn darf, in einem Entbindungsapparat zu übergießen und durch vorſichtiges Erwärmen die Entwicklung des Gaſes zu befördern, welches, da es vom Waſſer begierig verſchluckt wird, über Queckſilber aufgefangen werden muß. Das Salzſäuregas behält zwar bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Atmoſphäre ſeinen elaſtiſchen Zuſtand, bei einem Druck von 10 Atmoſphären verdichtet es ſich aber zu einer tropfbaren Flüſſigkeit, die bei vermindertem Druck ſchnell in den gasförmigen Zuſtand zurückkehrt. Es iſt farblos, hat einen ſtechenden Geruch, einen ähnlichen ſauren Geſchmack, färbt die blauen Pflanzenfarben roth, ohne ſie zu zerſtören, alſo ohne zu bleichen, erregt, auf die Haut gebracht, heftiges Jucken und Entzündung, ohne dieſelbe jedoch zu färben, zu zerſtören oder Geſchwüre zu erregen. Die Pflanzenfaſer macht es nach längerer Einwirkung ganz mürbe und zerreiblich, ohne ſie aber in Kohle zu verwandeln. Auf thieriſche Subſtanzen ſcheint es wenig zu wirken, zerſtört aber doch Miasmen, wenn auch nicht ſo wirkſam, wie das Chlorgas. Durch Licht und Wärme wird das ſalzſaure Gas nicht verändert, zerfällt aber durch

Electricität in Waſſerſtoffgas und Chlorgas. Es verbindet ſich nicht mit dem Sauerſtoff, iſt alſo unverbrennlich und kann auch das Verbrennen brennbarer Körper nicht unterhalten; doch nimmt die Flamme hineingetauchter brennender Körper vor ihrem Erlöſchen eine augenblickliche grüne Farbe an. Zum Athmen iſt dieſes Gas untauglich, da es wegen ſeiner reizenden Wirkung den Lungen ſehr nachtheilig iſt. Der atmoſphäriſchen Luft kann es jedoch in größererer Menge, als das Chlor, beigemengt ſeyn, ohne dieſelbe zum Einathmen untauglich zu machen. Sauerſtoff und ſalzſaures Gas zerſetzen ſich unter vielen Verhältniſſen ſo, daß Waſſer und Chlor entſtehen; dieß iſt namentl. der Fall, wenn durch ein Gemenge beider Gasarten der electriſche Funken durchſchlägt. Kommen Alkalien, Erden und Metalloxyde mit ſalzſaurem Gas bei niederer oder höherer Temperatur in Berührung, ſo erfolgt dieſelbe Zerſetzung, nur daß das reduzirte Metall ſogleich ſich mit dem Chlor zu einem Chlormetall verbindet. Bei Anwendung von Wärme rinnt das erzeugte Waſſer an den inneren Wänden des Gefäßes herunter. Die Baryterde erzeugt hierbei eine große Erhitzung, dagegen ſich Thonerde mit ſalzſ. Gas nicht verändert. Mit Hyperoxyden, z. B. Braunſtein, zerſetzt ſich das ſalzſaure Gas in Chlormetall und freies Chlor, indem der überſchüſſige Sauerſtoff des Oxyds aus der Salzſäure mehr Waſſerſtoff aufnimmt und mehr Chlor frei macht, als ſich mit Chlor mit dem reduzirten Metall verbinden kann. Einige Metalle, wie Eiſen, Zink, Mangan, die Metalle der alkaliſchen Erden und Alkalien, zerſetzen das ſalzſ. Gas ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, ſie verbinden ſich mit dem Chlor und ſtoßen den Waſſerſtoff ab. Andere Metalle, z. B. Zinn rc. erfordern zur Zerlegung des Gaſes eine höhere Temperatur, während wieder andere gar keine Wirkung auf ſolches zeigen. Die Kohle hat unter keinen Umſtänden eine Wirkung auf das ſalzſaure Gas. Mit Ammoniakgas zuſammentreffend verdichten ſich beide Gasarten ſofort zu Salmiak (Chlorammonium), der ſich als ein feſter Körper ausſcheidet. Der Waſſerſtoff des ſalzſauren Gaſes verwandelt hier zuerſt das Ammoniak in Ammoniummetall, das ſich dann mit dem Chlor der Salzſäure zu Salmiak verbindet. Strömt ſalzſaures Gas in Terpentinöl oder Zitronenöl ein, ſo verwandeln ſich beide Öle in eine flüſſige und feſte Verbindung, beide ſind aus Salzſäure und Öl zuſammengeſetzt. Es hat große Anziehung zum Waſſer, wird daher vom liquiden Waſſer, nicht allein vom kalten, ſondern auch vom heißen, verſchluckt: die Heftigkeit, mit welcher dieß geſchieht, iſt ſo groß, daß ein damit gefülltes Gefäß, welches man unter Waſſer öffnet, ſich mit derſelben Heftigkeit mit Waſſer füllt, als wenn es luftleer geweſen wäre. Eis wird in dem ſalzſ. Gas aufgelöſt, ſo daß beide zuſammen zu tropfbarer Salzſ. werden. Die gewöhnliche Salzſ. iſt Waſſer, welches Salzſäuregas abſorbirt hat. Waſſer, welches bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem Gas geſättigt wird, enthält davon $\frac{2}{3}$ ſeines Gewichts, hat ein ſp. G. von 1 pC. und raucht an der Luft. Zum gewöhnlichen Gebrauche wird die Salzſäure aus dem Kochſalz durch Schwefelſäure mittelſt Deſtillation aus einer gläſernen Retorte bereitet. Damit ſich das ſalzſaure Gas verdichte, iſt in die Vorlage Waſſer vorzuſchlagen, auch zweckmäßig die Schwefelſ. vorher

mit Waſſer zu verdünnen. Eine zum pharmaceutiſchen Gebrauch hinreichend ſtarke Salzſäure iſt nach folgender Vorſchrift zu erhalten: 6 Pfund trocknes Kochſalz werden in einer geräumigen Retorte mit 7½ Pfund Vitriolöl, welches vorher mit 3 Pfund Waſſer verdünnt wurde, übergoſſen, die Retorte tief ins Sandbad geſetzt und eine geräumige Vorlage ohne Verkittung angelegt, in welcher 4 Pfund deſtillirtes Waſſer enthalten ſind, doch iſt nothwendig, daß der Hals der Retorte tief genug in die Vorlage reiche, damit alle übergehende gasförmige Säure ſogleich vom Waſſer verſchluckt werde. Die Deſtillation iſt bei erſt gelindem, dann am Ende verſtärktem Feuer bis zur Trockne des Inhalts der Retorte vorzunehmen, und wenn das Deſtillat eine gelbe Farbe beſitzt, oder mit Schwefelſäure verunreiniget iſt, ſo muß es von neuem über ½ Pfund Kochſalz rectificirt werden, der gefärbte Antheil, welcher zuerſt übergeht, iſt zu beſeitigen, und was dann folgt, als reine Salzſäure in Flaſchen, die mit gläſernen Stöpſeln zu verſchließen ſind, aufzubewahren. Eine ſehr concentrirte Salzſäure läßt ſich darſtellen, wenn man bei der vorigen Arbeit die Schwefelſäure nur mit 2 Pfund Waſſer verdünnt und in der Retorte 3½ Pfund Waſſer vorſchlägt.

Bei Einwirkung der Schwefelſäure auf das Kochſalz wird ein Antheil Waſſer zerlegt. Der Sauerſtoff deſſelben verbindet ſich mit dem Natrium zu Natrum, und dieſes mit Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Natrum, während das Chlor ſich mit dem Waſſerſtoff vereinigend als Salzſäuregas auftritt, welches zum Theil mit dem Waſſer, womit die Schwefelſ. verdünnt war, überdeſtillirt, zum Theil aber von dem vorgeſchlagenen Waſſer verſchluckt wird. Zur Zerſetzung von 1 At. Kochſalz iſt 1 At. Schwefelſ. erforderlich; folglich erfordern 100 Kochſalz 83,7 Vitriolöl, bei welchem Verhältniß neutrales ſchwefelſaures Natrum entſteht. Letzteres Salz hat aber eine große Neigung, Schwefelſäure zurückzuhalten, um ſaures ſchwefelſaures Natrum zu bilden; wird daher nur ſo viel Schwefelſäure zum Kochſalz geſetzt, daß neutrales ſchwefelſaures Natrum entſteht, ſo zerſetzt dieſe nur die Hälfte Kochſalz und die dieſem entſprechende Menge Salzſäure deſtillirt über. In der Retorte findet ſich dann ein Gemenge, aus ſaurem ſchwefelſ. Natrum mit dem nicht zerlegten Antheil Kochſalz beſtehend. Dieſe beiden Salze wirken aber erſt in ſehr ſtarker Hitze zerlegend auf einander, wobei das ſaure ſchwefelſ. Natrum die überſchüſſige Schwefelſäure abgiebt, ſo daß nun auch der 2te Antheil Kochſalz zerlegt wird. Allein die vollſtändige Zerſetzung erfolgt noch nicht bei der Temperatur, bei welcher die Glasgefäße ſchmelzen; da nun überdieß die überſchüſſige Schwefelſ., welche das ſaure Salz zuletzt abgibt, nicht mehr ſo viel Waſſer enthält, daß das Kochſalz in Natrum und Salzſäure ſich zerlegen kann, ſo wird dann ein Theil der Schwefelſäure zerſetzt, und es bilden ſich ſchweflige Säure, Chlor und ſchwefelſaures Natrum. Die Zerſetzung des Kochſalzes erfolgt dagegen vollkommen und bei geringerer Hitze, wenn man ſo viel Schwefelſäure zum Kochſalz ſetzt, daß dieſes ſich vollſtändig in ſaures ſchwefelſ. Natrum zerlegt. 100 Theile Kochſalz erfordern dann 167,4 Theile Vitriolöl zu dieſer Zerlegung, da aber bei der Art, wie die Schwefelſ. zu dem

Kochſalz hinzugegoſſen wird, keine vollkommene Mengung entſteht, ſo iſt es nothwendig, die Maſſe bis zum Schmelzen des ſauren ſchwefelſ. Natrums zu erhitzen, wodurch alsdann das Kochſalz und die Schwefelſ. vollſtändig miteinander in Berührung kommen. Es erfolgt jedoch auch eine faſt vollſtändige Zerſetzung des Kochſalzes, wenn man auf 100 Theile deſſelben nur 125,6 Th. anwendet, da vorzüglich nur die letzten Antheile Salzſäure eine große Hitze zur Austreibung fordern.

Die Salzſäure wird auch häufig in Fabriken bereitet, und ſehr wohlfeil in den Handel gebracht. Die Deſtillation derſelben geſchieht entweder aus gußeiſernen oder auch aus beſchlagenen irdenen Retorten, wobei Waſſer vorgeſchlagen wird. Wenn die Mutterlauge derjenigen Salinen, welche viel Chlormagneſium (ſalzſ. Talkerde) enthalten, bis zur Trockne verdunſtet, dann der Rückſtand in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt wird, ſo zerfällt das Chlormagneſium in Salzſäure und Magneſia, wo dann erſtere in die Vorlage überdeſtillirt. Die concentrirte Salzſäure raucht an der Luft, indem ſie dicke weiße Dämpfe ausſtößt; ſo wie ſie aber bis auf einen gewiſſen Grad mit Waſſer verdünnt worden iſt, hört ſie auf, dieſe Eigenſchaft zu zeigen. Die nach der oben gegebenen Vorſchrift bereitete Salzſäure ſtößt noch ſchwache weiße Dämpfe aus. Die reine Salzſäure iſt farblos; ſehr oft hat ſie aber eine gelbe Farbe, wo ſie dann auch gefärbte Dämpfe ausſtößt. Die gelbe Farbe kann von mancherlei Verunreinigungen herrühren, z. B. von Eiſenoxyd, Chlor, Brom ꝛc., die dann bei der Rectifikation der Säure zuerſt überdeſtilliren. Sie hat einen eigenthümlich ſtechend ſauren Geruch, der, enthält ſie Eiſenoxyd, ſafranähnlich erſcheint. Ihr Geſchmack iſt zwar ſehr ſauer, aber nur wenig ätzend, weshalb auch die organiſchen Gebilde mehr von ihr zerfreſſen, als aufgelöſt werden; dieſe erhalten von ihr eine gelbe Farbe, ohne verkohlt zu ſeyn. Beim Vermiſchen mit Waſſer erzeugt die concentrirte Salzſäure nur wenig Wärme; dagegen erfolgt bedeutend Kälte, wenn ſie mit Schnee oder Eiſe vermengt wird. Sie kocht um ſo leichter, je concentrirter ſie iſt, indem ſich ein Theil des ſalzſauren Gaſes aus ihr entwickelt; bei geringerer Concentration ſiedet ſie dagegen ſchwieriger als Waſſer. Die concentrirte Salzſäure wird durch Kochen ſchwächer; eine ſchwächere wird aber durch Kochen ſtärker, ſo daß am Ende der Rückſtand von beiden der Stärke nach gleich iſt. Mit den Baſen zerſetzt ſich die Salzſäure gleich dem ſalzſauren Gas. Die Metalloxyde werden von der Salzſäure leichter und vollſtändiger, als von irgend einer andern Säure, aufgelöſt; mit den meiſten bildet ſie ſalzſaure Chlormetalle. Bei gewöhnlicher Temperatur löſt ſie Zink und Eiſen mit Leichtigkeit unter Entbindung ihres Waſſerſtoffs auf. Unter Mitwirkung der Wärme löſt ſie auch einige andere Metalle auf, z. B. Zinn, Antimon, Arſenik; dagegen hat ſie auf die meiſten übrigen Metalle entweder gar keine oder eine nur unbedeutende Auflöſungskraft. Aus den kohlenſauren Salzen entbindet ſie die Kohlenſäure gasförmig; die Auflöſung des ſalzſauren Gaſes in Alkohol treibt aber aus dem kohlenſauren Kali die Kohlenſäure nicht aus, obwohl ſie die andern kohlenſauren Salze gleich der wäſſerigen Salzſäure zerſetzt.

Über die Entfärbung der gemeinen Salzſäure mittelſt des Kohlenpulvers hat Creuzer in Grindels ruſſ. Jahrbuch d. Pharm. 1806 Beobachtungen bekannt gemacht. Schon in Mumlers Überſ. d. Abh. der Akad. d. Wiſſenſch. in Berlin 2. B. findet ſich die Bemerkung, daß die Salzſäure durch Reisblei entfärbt werde; auch Schönwald (Crell's chem. Annalen 1786 II. Th. S. 50) entwickelte aus mit Kohlen gebranntem und dann wieder kryſtalliſirtem Kochſalz mit verdünnter Schwefelſäure weiße Salzſäure, die unter gewöhnlichen Umſtänden eine vortreffliche Salznaphtha gab. Naſſe (Schweig. Journ. für Ch. u. Ph. 6 B. S. 394) fand dagegen, daß das blos Rauchende von der gemeinen Salzſ. durch Deſtillation mit abſolutem Alkohol eine ätheriſch riechende Flüſſigkeit gab, woraus ſich, ſobald ſie nochmals bis zur Hälfte über tartarus tartarisatus abgezogen wurde, eine leichte Salznaphtha abſcheiden ließ, während die geruchloſe keine Naphtha erzeugte.

Die ſtinkende Salzſäure reagirt auch mit außerordentlicher Heftigkeit auf Zinn, vorzüglich unter Anwendung von Wärme; dagegen die weiße geruchloſe Salzſäure minder heftig auf das Zinn einwirkt.

Die jetzige chemiſche Schule betrachtet die Salzſäure aus Chlor und Waſſerſtoff zuſammengeſetzt; mehrere Erfahrungen ſcheinen aber anzudeuten, daß die eigentliche Zuſammenſetzung derſelben noch keineswegs hinreichend erkannt ſey. So hat ſich zuweilen bei der Bereitung der Salzſäure gegen das Ende der Deſtillation im Halſe der Retorte Queckſilberſublimat gezeigt, ohnerachtet in den angewandten Materialien vorher keine Spur von Queckſilber aufzufinden war. Desgleichen hat man im Kochſalz ſchon mehremale Queckſilber gefunden, daſſelbe auch beim Reinigen des Seeſalzes wahrgenommen, obwohl ſich im Meerwaſſer keine Spur von einem Queckſilberſalze hat nachweiſen laſſen. Eine merkwürdige Erzeugung des Queckſilbers aus Salzſäure und Thon beobachtete ſchon Rüdiger, vormals Profeſſor der Chemie in Leipzig, wie ein ehemaliger Zögling deſſelben dem Verfaſſer ſchon vor 30 Jahren verſicherte. Man rührt nemlich weißen Bolus oder irgend eine andere Thonart mit Salzſäure zu einem dicken Brei an, ſetzt die Miſchung einige Monate der Luft aus, fügt nach dem Eintrocknen wieder Salzſäure zu und wiederholt dieſes Verfahren noch einigemale. Wird jetzt das gut getrocknete Gemenge in einem Kolben der Glühhitze ausgeſetzt, ſo ſublimirt ſich im obern Theil des Kolbens Calomel. Der Verſuch wird Jedem gelingen, der Geduld und Zeit darauf verwenden kann und will. Merkwürdig iſt es, daß man beim Feinreiben des Calomels mit Waſſer den eigenen Thongeruch bemerkt.

Die zum pharmaceutiſchen Gebrauch beſtimmte Salzſäure iſt mit Barytauflöſung auf Schwefelſäure und mit Blutlaugenſalz auf Eiſenoxyd zu prüfen. Findet ſie ſich mit Schwefelſäure verunreinigt, ſo muß ſie nochmals über etwas Kochſalz abdeſtillirt werden. Das Eiſenoxyd wird durch Blutlauge entfernt, von welcher man bis zum Aufhören des entſtehenden Niederſchlags zuſetzt, die Säure dann von letzterm hell abgießt und nochmals überzieht. Die käufliche Salzſäure iſt gewöhnlich mit Schwefelſäure, Chloreiſen, Chlor, ſchwe-

feliger Säure, auch öfters mit Arſenik verunreinigt, und hat eine gelbe Farbe. Der Arſenikgehalt zeigt ſich, wenn man durch die mit deſtillirtem Waſſer verdünnte Salzſäure Schwefelwaſſerſtoffgas ſtreichen läßt, wo ein gelber Niederſchlag (Schwefelarſenik) entſteht.

Acidum nitricum. Spiritus nitri acidus. Salpeterſäure. Saurer Salpetergeiſt.

Im freien Zuſtande iſt die Salpeterſäure in der Natur nicht anzutreffen, wohl aber in Verbindung mit Baſen in den ſalpeterſauren Salzen. Sie wird unmittelbar, aber nur in ſehr geringer Menge aus ihren Beſtandtheilen dem Stickſtoff und Sauerſtoff gebildet, wenn durch atmoſphäriſche Luft oder durch ein Gemenge von Stickgas und Sauerſtoffgas anhaltend ein Strom electriſcher Funken ſchlägt. Eine ähnliche Entſtehung mag die Salpeterſäure haben, welche mit Gewitterregen aus der Atmoſphäre fällt. In größerer Menge erzeugt ſich die Salpeterſäure aus den Beſtandtheilen der Atmoſphäre, wenn dieſe in Berührung mit in Waſſer gelöſten Baſen ſteht, während der electriſche Funken durch die Luft geht, indem die hier mitwirkende diſponirende Verwandtſchaft der Salpeterſäure zur Baſe, die Vereinigung des Sauerſtoffs mit dem Stickſtoff zur Salpeterſäure ſehr befördert. Sind mit der baſiſchen Grundlage noch ſtickſtoffhaltige in Verweſung begriffene organiſche Subſtanzen verbunden, ſo erfolgt die Erzeugung der Salpeterſäure unter Zutritt der atmoſphäriſchen Luft noch ſchneller, da hier der eben erſt frei gewordene Stickſtoff ſich ſogleich mit dem Sauerſtoff der Luft zu Salpeterſäure verbindet, die mit der vorhandenen Grundlage in Vereinigung tritt. Daher erzeugt ſich Salpeterſäure an feuchten Kalkmauern, unter Miſtbeeten, Viehſtällen ꝛc. wo die Säure dann gewöhnlich mit Kalkerde verbunden, als Kalkſalpeter erſcheint.

Zur Darſtellung der Salpeterſäure bedient man ſich des Salpeters und eines Körpers der zum Kali eine nähere Verwandtſchaft hat, als die Salpeterſäure. Ein ſolcher iſt ſowohl die freie Schwefelſ., als auch die an Eiſenoxyd gebundene im ſchwefelſ. Eiſenoxyde. Auch bedienen ſich die Laboranten, welche die Salpeterſ. im Großen bereiten, zur Zerlegung des Salpeters zuweilen noch des Thons oder kieſelhaltiger Subſtanzen, z. B. des zerſtoßenen Glaſes, der Glasſcherben ꝛc. Die möglichſt concentrirte Salpeterſäure wird nach folgender Vorſchrift erhalten: Man gebe in eine geräumige Tubulatretorte 30 Theile gröblich zerſtückten reinen, trocknen Salpeter und übergieße denſelben nach und nach mit 29 Th. Vitriolöl, jedoch mit der Vorſicht, daß von demſelben nichts in den Hals der Retorte gelange. Man ſetze die Retorte jetzt in ein Sandbad, füge an den Hals derſelben eine geräumige Vorlage unlutirt an und beginne die Deſtillation bei ſehr gelindem Feuer. Der Hals der Retorte muß aber, wenn die Fugen nicht lutirt werden ſollen, weit genug in die Vorlage hinein reichen, damit jeder übergehende heiße Tropfen der Säure in die ſchon überdeſtillirte Flüſſigkeit fällt, wo dann faſt gar kein Verluſt an Säure ſtatt finden wird. Gleich im Anfange der

Deſtillation entbinden ſich gelbrothe Dämpfe, nach deren Aufhören die Vorlage hinwegzunehmen und durch eine andere von gleicher Beſchaffenheit zu erſetzen iſt. Man verſtärke nun das Feuer allmählich bis zum lebhaften Sieden des Inhalts der Retorte, wobei die Salpeterſäure theils dampfförmig, theils flüſſig in ſchnell auf einander folgenden Tropfen übergeht. Die Maſſe in der Retorte, ſich anfangs aufblähend, fällt bald wieder zuſammen, indem ſie eine breiartige Form annimmt, ohne zu einer vollkommenen Flüſſigkeit zu ſchmelzen. Erſcheinen endlich wieder rothe Dämpfe, ſo iſt die Deſtillation zu beendigen, da auch bei ſehr verſtärktem Feuer nur wenig Säure mehr erſcheint. Zweckmäßig iſt es zur Verdichtung der übergehenden Dämpfe die Vorlage durch aufgelegte naſſe Tücher ſtets kühl zu erhalten. Die in der Vorlage befindliche Säure fülle man in mit Glasſtöpſeln verſehene Gläſer und hebe ſie an einem dunklen Ort auf. Sie iſt farblos und beſitzt ein ſp. G. von 1,52. Die ſich bei Anfang der Deſtillation entbindenden gelbrothen Dämpfe rühren daher, daß die Schwefelſäure, ſo lange ſie noch größtentheils frei iſt, der im Anfang des Proceſſes freiwerdenden kleinen Menge von Salpeterſäure das zum Beſtehen derſelben erforderliche Waſſer entzieht, und dadurch veranlaßt, daß ſie in Sauerſtoffgas und ſalpetrige Säure (eine niedrige Stufe der Oxydation des Stickſtoffs, als die Salpeterſäure) zerfällt oder es können die ſalpetrigſ. Dämpfe auch daher rühren, daß, wenn dem Salpeter eine organiſche Verunreinigung anhängt, durch dieſe eine Desoxydation der Salpeterſ. zur ſalpetrigen S. herbeigeführt wird. Öfters rühren dieſe Dämpfe auch von Chlor her, das ſeinen Urſprung aus dem Kochſalz nimmt, mit dem der Salpeter gewöhnlich verunreinigt iſt. Eine Salpeterſäure von 1,4 ſp. G. wird erhalten, wenn man in die Vorlage 12 Th. Waſſer vor beginnender Deſtillation gießt, oder damit die Schwefelſ. vorhero verdünnt. Als Rückſtand bleibt in der Retorte ſaures ſchwefelſaures Kali. Die Salpeterſäure kann ganz chemiſch rein erhalten werden, wenn man die auf vorbeſchriebene Weiſe erhaltene Säure, im Fall ſie noch etwas gelb gefärbt erſcheint, ſo lange in einer Retorte mit Vorlage erhitzt, bis ſie ganz farblos erſcheint, und die etwa vorhandene Schwefelſäure durch nochmalige Deſtillation über etwas ſalpeterſaures Bleioxyd entfernt. Nach Wittſtock ereignet ſich bei der Deſtillation großer Menge Salpeterſ. (auch Salzſ.) nach obiger Vorſchrift und wenn die Schwefelſ. mit $\frac{1}{4}$ W. verdünnt wird in dem Zeitpunkt, wo die Miſchung in der Retorte anfängt trübe und milchig zu werden, plötzlich eine ſehr raſche Entwickelung von Salpeterſäure, wobei die Flüſſigkeit aus einem ſehr ruhigen Kochen in ſtürmiſches Aufwallen übergeht, während dem ſich eine große Menge feſtes Salz in der Retorte abſetzt. Dieſe Erſcheinung dauert indeſſen nur wenige Minuten und die ſchnelle Kryſtalliſation des Salzes iſt wahrſcheinlich durch ſtarke Wärmeentwickelung, ſo wie vielleicht durch direkte Gasausſcheidung nach Art feſter Körper unter andern Umſtänden bedingt. Dem hierbei ſehr oft ſtatt findenden Zerſprengen der Retorte kann nur durch ſchwache Feuerung, wenn jener Zeitpunkt nahe iſt, begegnet werden. Die ganz concentrirte Salpeterſ. enthält noch 14 pC. Waſſer, ohne welches ſie nicht

iſolirt beſtehen kann, dieſes wird ihr bei der Ausſcheidung von der Schwefelſäure dargereicht. Bei Entziehung dieſes Waſſers zerfällt ſie in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas. Eine ähnliche Zerlegung erfolgt, wenn eine ſtarke Hitze auf ſie einwirkt. Wird Salpeter mit gerade ſo viel Schwefelſ. zerſetzt, daß neutrales ſchwefelſ. Kali entſteht, ſo deſtillirt bei + 150 die Hälfte der Salpeterſäure als Hydrat über; hierbei entſtehen ebenfalls anfangs rothe Dämpfe, erzeugt durch Zerſetzung organiſcher Stoffe oder des Kochſalzes, womit der Salpeter verunreiniget war; ſie verſchwinden jedoch bald, worauf dann die Salpeterſ. farblos übergeht. Jetzt iſt der Rückſtand in der Retorte ein Gemenge von ſaurem ſchwefelſ. Kali mit chemiſch gebundenem Waſſer, ſammt dem 2ten noch unzerſetzten Antheil Salpeter. Die überſchüſſige Säure des ſauren ſchwefelſ. Kali wirkt nun erſt bei einer höheren Temperatur zerlegend auf den Salpeter; es muß daher ſelbige bis über + 176 vermehrt werden; bei Eintritt dieſer erhöhten Wärme erfüllt ſich die Retorte mit rothen Dämpfen, indem nur ein Theil der ſich jetzt ausſcheidenden Salpeterſ. ſo viel Waſſer vorfindet, um als Hydrat auftreten zu können, der andere Theil aber durch die ſtarke Hitze die vorerwähnte Zerlegung in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas erfährt. Das Sauerſtoffgas entweicht gasförmig, die ſalpetrige Säure aber verbindet ſich mit der Salpeterſäure, ſo daß das Deſtillat aus einem Gemenge der beiden Säuren beſteht. Wird die zur Zerſetzung des Salpeters angewandte Schwefelſäure vorher mit Waſſer verdünnt, ſo findet der nemliche Erfolg ſtatt, es geht nemlich zuerſt die eine Hälfte der Salpeterſäure ſammt dem Waſſer über, der 2te Antheil der Säure wird dann aber von dem entſtandenen ſauren ſchwefelſ. Kali unter den angegebenen Erſcheinungen ausgetrieben. Das vorhandene, von der Salpeterſ. nicht chemiſch gebundene Waſſer, veranlaßt aber hier, daß die ſalpetrige S. theils in Salpeterſ. und Salpetergas zerfällt, theils aber die ſalpetrige Säure und das Sauerſtoffgas wieder in der Vorlage zu Salpeterſäure ſich verbinden, ſo daß das Deſtillat keine ſalpetrige Säure enthält. Auch wenn Waſſer in der Vorlage vorgeſchlagen wird, erfolgt die Vereinigung der ſalpetrigen Säure mit dem Sauerſtoffgas zur Salpeterſäure.

Die aus Salpeterſäure und ſalpetriger Säure beſtehende Flüſſigkeit führt den Namen gefärbte rauchende Salpeterſäure (Acidum nitricum fumans). Ihre Bereitung iſt folgende: In einer geräumigen, am beßten tubulirten Retorte wird 1 Theil gröblich zerſtoßener Salpeter mit der Hälfte ſeines Gewichts Vitriolöl übergoſſen. Damit aber keine zu ungleiche Erhitzung in der Maſſe ſtatt findet, muß man das Vitriolöl nur nach und nach hinzuſetzen, auch nach jedesmaligem Eintragen deſſelben die Retorte umſchütteln. Nur wenn der Salpeter vollkommen trocken iſt, kann das Vitriolöl ohne Gefahr auf einmal eingegoſſen werden. Die Retorte wird in das Sandbad geſetzt, eine große tubulirte Vorlage mittelſt eines Kitts aus weißem Thon und Leinölfirniß an dieſelbe anlutirt, in den Tubulus der Vorlage aber eine Glasröhre angebracht, deren äußeres Ende in ein hohes Gefäß mit Waſſer ausmündet, durch welches das Sauerſtoffgas entwei-

chen kann, die mit verflüchtigte Säure aber von dem Waſſer aufgenommen wird. Die Deſtillation geſchieht anfänglich bei ganz gelindem Feuer, das aber nach und nach bis zum Glühen der Kapelle verſtärkt und ſo lange in dieſem Grade zu erhalten iſt, bis keine Dämpfe mehr in die Vorlage übergehen. Zur ſchnelleren Verdichtung der Säure kann die Vorlage durch Umſchlagen naſſer Tücher oder durch Umgeben mit Schnee möglichſt kalt gehalten werden. Der Apparat erfüllt ſich zuletzt mit einem ſo ſtarken blutrothen Dampf, daß er ganz undurchſichtig wird, auch mitunter blitzähnliche Erſcheinungen darin wahrzunehmen ſind. Das Waſſer, in welches die Entbindungsröhre geht, erhält zuerſt eine blaue, dann grüne, zuletzt eine gelbe Farbe. Fängt man das Deſtillat in einer gewöhnlichen, beſonders nicht genugſam räumlichen Vorlage auf, und übereilt die Feuerung nur im geringſten, ſo erfolgt nicht nur leicht eine Läſion des Lutums, ſondern, wenn dieſes zu feſt iſt, nicht ſelten eine Zerſprengung der Gefäße ſelbſt. Dörffurt (Deutſch. Apothekerb. 2. Bd. S. 157) ſah einmal eine ſolche gefährliche Zerſprengung nach völliger Erkaltung der Gefäße, als er eben im Begriff war, die Verkittung zu löſen; die Retorte wurde hierbei mit äußerſt heftigem Knall, mit dem größten Theil ihres Inhalts, hoch in die Feuermauer hinaufgeworfen, und daſelbſt wie eingekeilt gefunden. Die Säure wird nach dem völligen Erkalten der Gefäße in eine trockne mit eingeriebenem Stöpſel verſehene Flaſche gegoſſen, wobei man ſich aber vor dem Einathmen der Dämpfe zu hüten hat, da dieſe der Lunge höchſt beſchwerlich fallen. Sie beſitzt eine gelbrothe Farbe, die ins Dunkelbraune übergeht. Ihr ſpec. Gew. iſt 1,50—1,55. Der Raum über der Säure iſt ſtets mit einem rothen oder gelben Dampf angefüllt, an der Luft ſtößt ſie einen pomeranzengelben Rauch aus. Durch eine neue Deſtillation läßt ſich die ſalpetrige Säure aus der rauchenden Säure abſcheiden, wenn man ſie in einer kleinen Retorte mit loſe angefügter Vorlage ſchnell bis zum Kochen erhitzt und ſolches ſo lange unterhält, bis die Säure ihre Farbe verloren hat. In der Vorlage findet ſich die dunkelbraunrothe, ſtark dampfende, noch mit etwas Salpeterſäure verbundene ſalpetrige Säure, die bei ſtrenger Kälte ſich in 2 verſchiedene Flüſſigkeiten ſondert, wovon die obere dunkelfarbiger als die untere erſcheint. Als Mitſcherlich (Poggend. Annal. XV. 618) die rauchende Salpeterſäure in einer Retorte erhitzte, die mit einer auf — 10° abgekühlten Vorlage verſehen war, ſo ſammelten ſich in dieſer 2 nicht mit einander vermiſchbare Flüſſigkeiten. Die leichtere davon war eigentliche ſalpetrige Säure, welche bei + 28° kochte und die 1,455 ſp. G. hatte. Die ſchwerere dagegen war eine geſättigte Auflöſung der vorhergehenden in Salpeterſäure von 1,536 ſp. G., welche bei der Deſtillation bei + 28 zu kochen anfing, indem die ſalpetrige Säure überdeſtillirte und zuletzt ihren Kochpunkt bis zu + 126 erhöhte, wobei die Säure in der Retorte farblos war. Hieraus folgt, daß die reine Salpeterſäure nur eine gewiſſe Menge ſalpetrige Säure auflöſen kann, kommt mehr hinzu, ſo ſchwimmt dieſer Überſchuß auf dem Übrigen. Die von der ſalpetrigen Säure befreite rauchende Salpeterſäure ſtößt jetzt keine rothe Dämpfe mehr aus, ſondern gibt bei der

Berührung der Luft einen weißlichen Rauch; ſie iſt möglichſt concentrirte vollkommene Salpeterſäure, die nur ſo viel Waſſer enthält, als zu ihrem Beſtehen erfordert wird. Die rauchende gelbrothe Salpeterſäure verändert die Farbe bei Zuſatz von Waſſer; mit dem 4ten Theil ihres Gewichts Waſſer vermiſcht, erhält ſie olivengrüne Farbe, wobei ſich dunkelrothe Dämpfe entwickeln; mehr Waſſer verändert die Farbe ins Hellgrüne, noch weiter verdünnt wird ſie blaugrün, bis zuletzt alle Farbe verſchwindet und ſie ganz in gewöhnliche, aber verdünnte Salpeterſ. umgeändert iſt. Die in der rauchenden Salpeterſ. befindliche ſalpetrige Säure kann ſich, ohne zerſetzt zu werden, nicht mit dem Waſſer miſchen; kommt ſie mit demſelben in Berührung, ſo zerfällt ſie in Salpetergas (eine noch niedrigere Oxydationsſtufe als die ſalpetrige Säure) und Salpeterſäure, indem ein Theil der ſalpetrigen Säure Sauerſtoff an den andern Theil derſelben abtritt, wodurch dieſer in Salpeterſäure verwandelt wird, während derjenige Antheil der ſalpetrigen Säure ſelbſt, welcher dieſen Sauerſtoff verloren hat, als Salpetergas entweicht. Die verſchiedenen Farben, welche die rauchende Salpeterſ. bei der Verdünnung mit Waſſer annimmt, rühren demnach von dem verſchiedenen Verhältniſſe her, in welchem beide Säuren, die ſalpetrige und Salpeterſäure, zu einander ſtehen. Die ſalpetrige Säure kann daher nur mit der concentrirten Salpeterſäure verbunden bleiben, nicht aber mit einer ſolchen, die mit Waſſer verdünnt wurde. Da jedoch die bis zur Farbloſigkeit verdünnte rauchende Säure noch den eigenthümlichen Geruch der ſalpetrigen Säure, jedoch nur im geringen Grade beibehalten hat, ſo muß ſie noch einen kleinen Theil derſelben im unveränderten Zuſtande beigemengt enthalten, und denſelben eigenthümlichen Geruch beſitzt auch die im Handel unter dem Namen Scheidewaſſer vorkommende Salpeterſäure.

Zum pharmaceutiſchen Gebrauch hat man die concentrirte Salpeterſäure nur höchſt ſelten nöthig; eine Säure von 1,195—1,205 ſp. G. beſitzt zu den meiſten pharmac. Arbeiten eine hinlängliche Stärke. Eine ſolche läßt ſich durch Verdünnen der concentrirten Säure mit Waſſer bis zu dieſem ſpec. Gewicht darſtellen, oder nach Vorſchrift der Pr. Pharm. auf die Weiſe, daß man ein Gemenge von 8 Th. Salpeter, 4¼ Th. Vitriolöl und 3 Th. Waſſer aus einer Retorte in eine Vorlage, welche 4 Th. deſt. Waſſer enthält, bis zur Trockne deſtillirt. Findet ſich das Deſtillat mit Salzſäure verunreiniget, ſo läßt ſich ſolche durch Silberauflöſung entfernen, von welcher man tropfenweiſe ſo viel zuſetzt, bis kein weißer Niederſchlag mehr darin entſteht. Hat ſich derſelbe völlig zu Boden geſetzt, ſo gießt man die Säure von demſelben hell ab und zieht ſie nochmals aus einer Retorte bis faſt zur Trockne über. Enthält die Salpeterſ. auch Schwefelſäure, ſo muß letztere vor der Fällung mit Silberauflöſung durch Chlorbariumauflöſung entfernt werden. Auf eine andere minder koſtſpielige Weiſe läßt ſich die Salzſäure aus der Salpeterſäure trennen, wenn man die letztere aus einer Retorte ſo lange deſtillirt, bis einige am Retortenhalſe hängende Tropfen der Säure, die in eine ſehr verdünnte Silberauflöſung fallen, keine Trübung mehr darin hervorbringen. Die in der Retorte rückſtändige Säure enthält jetzt keine Salzſäure mehr, ſollte ihr aber noch etwas

Schwefelſäure beigemengt ſeyn, ſo kann dieſe durch Abziehen der Salpeterſ. über etwas ganz chemiſch reinen Salpeter bis faſt zur Trockne abgeſchieden werden.

Die Salpeterſäure wird zum techniſchen Gebrauch ſehr häufig im Großen dargeſtellt; ſie führt dann den Namen Scheidewaſſer, welches aber von ſehr verſchiedener Stärke vorkommt. Die Laboranten deſtilliren die Säure aus großen eiſernen Retorten, die vorher inwendig mit einer dicken Kruſte von Eiſenoxyd überzogen werden (welches mit Hülfe der Salpeterſäure geſchieht), damit ſie dann gegen die fernere Einwirkung der Säure geſichert bleiben. Die Zerſetzung des Salpeters geſchah früher durch calcinirten Eiſenvitriol oder Thon, und zur Verdichtung der ſauren Dämpfe wurde in der Vorlage Waſſer vorgeſchlagen. Jetzt, wo die Schwefelſ. wohlfeil iſt, bedienen ſich die Laboranten dieſer ſtatt des Vitriols. Auch ohne Deſtillation läßt ſich eine zu mehreren Abſichten brauchbare Salpeterſäure darſtellen, dadurch, daß man in einem ſteinzeugenen Gefäß 4 Th. Vitriolöl mit 4 Theilen Waſſer verdünnt und in der noch heißen Miſchung 4½ Th. gereinigten Salpeter durch Umrühren mit einem buchenen Spatel möglichſt ſchnell auflöſt, das Gefäß mit einer Glasſcheibe bedeckt und einige Tage ruhig hinſtellt. Es ſcheidet ſich dann ſaures ſchwefelſaures Kali aus, von welchem nur die Säure abgegoſſen werden darf.

Die reine concentrirte Salpeterſäure iſt waſſerhell, ſtößt weiße eigenthümlich riechende Dämpfe aus, hat einen ſehr ſauren ätzenden Geſchmack, färbt die blauen Pflanzenfarben roth, die Haut aber, ſo wie andere organiſche Stoffe, gelb und zerſtört ſie zuletzt ganz. Iſt die Säure noch etwas gelb gefärbt, ſo verliert ſie die Farbe durch kurzes Ausſtellen an die Luft. Wird ſie langſam deſtillirt, ſo geht anfangs eine Portion Säure von größerem ſp. Gewicht über, während der in der Retorte verbleibende Theil ſpecifiſch leichter geworden iſt. Setzt man die weiße concentr. Salpeterſäure in einem Glaſe den Sonnenſtrahlen aus, ſo entbindet ſich daraus Sauerſtoffgas, ſie nimmt eine gelbrothe Farbe an und giebt beim Erhitzen ſalpetrigſaure Dämpfe. Nach Entfernung der ſalpetrigen Säure erſcheint ſie wieder weiß, färbt ſich jedoch abermals bei neuer Einwirkung des Sonnenlichts, ſo daß auf dieſe Art endlich alle Salpeterſäure in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas zerſetzt wird. Die Salpeterſäure beſteht aus 1 At. Stickſtoff und 5 At. Sauerſtoff; ſie iſt die höchſte Oxydationsſtufe des Stickſtoffs, hält aber ihren Sauerſtoff nicht feſt gebunden, ſondern tritt an andere brennbare Körper leicht 2 oder 3 At. Sauerſtoff ab, ſich dadurch in ſalpetrige Säure oder Salpetergas — beide niedrigere Oxydationsſtufen des Stickſtoffs — verwandelnd. Organiſche Stoffe werden von der concentrirten Salpeterſäure faſt ganz in Kohlenſäure und Waſſer zerſetzt, mehrere erhitzen ſich dabei bis zur Entzündung z. B. diejenigen ätheriſchen Öle, die im Waſſer zu Boden ſinken, die an der Luft austrocknenden fetten Öle, ſo wie die aus ſchweren Hölzern deſtillirten brenzlichen Öle. Die leichten ätheriſchen Öle werden nur dann von der Salpeterſäure entzündet, wenn ihnen vorher Vitriolöl zugeſetzt wird, welches ſie mehr verdickt. Setzt man einem Gemenge aus 1 Loth Terpentinöl und ½ Loth Vitriolöl an

einem Ort, wo Luftzug ſtatt findet, 1 Loth rauchende Salpeterſäure zu, ſo erfolgt ein ſtarkes Aufwallen und die Miſchung bricht in Flamme aus. Eine glühende Kohle brennt in conc. Salpeterſ. mit vieler Heftigkeit unter Entwickelung rother Dämpfe fort. Die mäßig verdünnte Salpeterſäure wirkt minder heftig auf die organiſchen Stoffe ein, die meiſten derſelben verwandelt ſie, Sauerſtoff an dieſelben abgebend und dadurch ihre Elemente zu neuen Stoffen vereinigend, in Sauerkleeſäure, Äpfelſäure, Kohlenſäure und andere Stoffe mehr; bisweilen wird auch dabei eine Art Fett und Blauſäure gebildet. Den Kampher löſt die conc. Salpeterſ. ganz ruhig ohne Erhitzung zu einem ölähnlichen Weſen auf, das ſelbſt in der Kälte flüſſig bleibt, ſich aber durch Schütteln mit Waſſer zerſetzt, wobei der Kampher ſich unverändert obenaufſchwimmend abſcheidet. Mit mehreren organiſchen Subſtanzen bringt die Salpeterſäure eine rothe Farbe hervor, wie Rouchas (Journ. d. Ph. 1831 März. S. 117 und daraus im Central Blatt 1831 S. 250) gezeigt hat. Wenn man 5 Th. käufliche Salpeterſäure mit 1 Th. Alkohol von 38° B zum Sieden erhitzt, dann das Gemiſch ſofort vom Feuer entfernt und mit reinem oder kohlenſ. Alkali ſättigt, wenn die Reaction gänzlich beendigt iſt, ſo entwickelt ſich in der Flüſſigkeit eine ſehr ſchöne rothe Farbe. Die Prüfung der Flüſſigkeit in verſchiedenen Zeitpunkten zeigt, daß die Farbe um ſo intenſiver ausfällt, je näher die Reaktion ihrem Ende iſt. Zucker, Stärkmehl ꝛc. geben unter gleichen Umſtänden, als der Alkohol, ganz dieſelben Reſultate. Auch ohne Mitwirkung der Hitze kann man dieſe Farbe erzeugen, wenn man ſehr conc. Salpeterſ. (von 45° bis 48° B) auf Alkohol tropfenweiſe gießt. Die Miſchung geräth von ſelbſt ins Sieden, wenn die Säure ohngefähr $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des Alkohols beträgt, und Alkali entwickelt nach beendigter Reaktion wie vorhin die rothe Farbe. Dieſe entwickelt ſich auch dann, wenn man in ein Probirglas gepulverten weißen Zucker, dann einige Stücke Ätzkali thut und nun käufliche Salpeterſäure darauf gießt, ohne daß hier Entbindung von röthlichen Dämpfen ſtatt findet. Auf manche organiſche Stoffe, z. B. Benzoeſäure, Bernſteinſ., Harnſtoff ꝛc. äußert jedoch die Salpeterſ. keine Einwirkung, die dagegen durch ſalpetrige Säure unter Entbindung von Stickgas und Kohlenſäure leicht eine Zerſetzung erleiden. Der Schwefel wird ſowohl durch concentrirte, als durch verdünnte Salpeterſäure, durch erſtere raſch, durch letztere langſam, in Schwefelſäure verwandelt. Phosphor wird durch die concentrirte Säure entzündet und verbrennt zur Phosphorſäure; die verdünnte Säure verwandelt ihn aber nur mit Beihülfe der Wärme in phosphorige Säure. Zinn, Silber, Blei wird ſelbſt von der kochenden conc. Salpeterſäure nicht verändert oder angegriffen, ſo wie ſie auch von Eiſenfeile kaum Spuren derſelben aufnimmt, was darin ſeinen Grund hat, daß die Salze dieſer Metalle in der concentr. Säure unauflöslich ſind. Da dies auch mit der ſalpeterſauren Kalk- und Baryterde der Fall iſt, ſo hat die Säure auch nicht die geringſte Einwirkung auf weißen Marmor oder kohlenſauren Baryt. Kohlenſaures geſchmolzenes Natrum, in Stücken in die Säure geworfen, bleibt darin unangegriffen liegen, dagegen kohlenſaures Kali ſchnell von der Säure zerſetzt wird, weil ge-

ſchmolzener Salpeter ſich in derſelben auflöſt, das ſalpeterſaure Natrum aber nicht. Verdünnt man aber die Salpeterſäure mit Alkohol, ſo hört ihre Wirkung auf das kohlenſaure Kali auf, weil die Auflöſung des Salpeters in Salpeterſäure durch Alkohol gefällt wird. Kupfer, Zink, Queckſilber, Wismuth werden dagegen von der conc. Salpeterſ. lebhaft angegriffen; die Wirkung iſt jedoch heftiger, wenn man etwas Waſſer zuſetzt, zuweilen entzünden ſich hiebei die Metalle ſelbſt. Die mit Alkohol verdünnte Säure iſt aber auf das Queckſilber ohne alle Wirkung und übt auch nur noch geringe Auflöſungskraft auf Kupfer, Zink, Wismuth aus, was wiederum mit den Auflöslichkeitsverhältniſſen der resp. ſalpeterſ. Salze dieſer Metalle in reiner oder mit Alkohol vermiſchter Salpeterſäure zuſammenhängt. Die minder concentr. Salpeterſ. von 1,205 oxydirt indeſſen die meiſten Metalle, theils ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, theils aber nur in der Siedhitze. Die Säure tritt hierbei 3 At. Sauerſtoff an das Metall ab, verwandelt ſich in Salpetergas, und der unzerſetzt bleibende Theil der Säure vereinigt ſich dann meiſtens mit dem entſtandenen Metalloxyde. Gewöhnlich wird von 4 Theilen Salpeterſäure 1 Th. zerlegt, die 3 andern Antheile verbinden ſich dann mit der gebildeten Baſis zu einem neutralen Salze. Zuweilen geht die Desoxydation der Salpeterſäure noch weiter, ſo daß ſich oxydirtes Stickgas (aus gleichen Atomen Stickſtoff und Sauerſtoff beſtehend) entwickelt, ja in ſeltenen Fällen wird ihr der Sauerſtoff gänzlich entzogen, ſo daß der Stickſtoff rein als Gas auftritt. Iſt die Salpeterſäure zu ſehr verdünnt, ſo erfolgt die Oxydation der Metalle darin nur ſchwach oder gar nicht mehr; wie viel Waſſer aber genug ſei, ſie zu hindern, das hängt von dem Grade der Anziehung des Metalles, das die Zerlegung bewirkt, zum Sauerſtoffe ab. Eine Salpeterſäure, die z. B. genug gewäſſert iſt, um nicht mehr durch Queckſilber zerlegt zu werden, wird doch noch durch Kupfer zerlegt. Bei gewiſſen Metallen, die auch das Waſſer zerlegen, erfolgt, wenn die Säure nicht ſehr verdünnt iſt, zugleich Zerſetzung deſſelben, wo der freiwerdende Waſſerſtoff ſich dann mit dem Stickſtoff der Salpeterſ. (von welcher in dieſem Fall ein kleiner Theil ganz desoxydirt wird) zu Ammoniak verbindet, ſo daß gleichzeitig ſalpeterſaures Ammoniak ſich neben dem ſalpeterſ. Metallſalz erzeugt. Geſchieht die Auflöſung der Metalle in Salpeterſäure bei Zutritt der Luft in offenen Gefäßen, ſo entſtehen ſo lange rothe Dämpfe über der Säure, als ſich noch Salpetergas entbindet, indem ſich daſſelbe durch den Sauerſtoff der Luft in ſalpetrigſauren Dunſt verwandelt. Die Salpeterſäure bleibt in der ſtrengſten Kälte tropfbarflüſſig, indeſſen ſcheint es doch nach Bernhard (deſſen chemiſche Verſuche Leipzig 1765), daß ſie auch unter gewiſſen noch nicht hinreichend erkannten Umſtänden, in feſter Geſtalt erſcheinen könne. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden bildet ſie eigenthümliche Salze, die Salpeter im Allgemeinen. Dieſe werden erhalten, wenn ſtickſtoffhaltige organiſche Körper mit einer ſtärkern ſalzfähigen Baſis gemengt der Luft ausgeſetzt ſind, oder durch unmittelbare Verbindung der Salpeterſ. mit der Baſis ſelbſt. Die neutralen ſalpeterſauren Salze ſind in Waſſer auflöslich, mit Ausnahme einiger neutralen Metallſalze, die mit Waſ-

ſer in ein auflösliches ſaures und in ein unauflösliches baſiſches Salz zerfallen. Der Geſchmack der ſalpeterſ. Salze iſt, mit Ausnahme der Metallſalpeter, kühlend ſalzig. Vitriolöl entwickelt aus ihnen ſalpeterſaure Dämpfe. In der Glühhitze werden alle ſalpeterſ. Salze zerlegt, doch betrifft dieſe Zerſetzung eigentlich nur ihre Säure. Diejenigen ſalpeterſauren Salze mit einer feuerbeſtändigen Baſis, welche die Salpeterſäure am feſteſten gebunden enthalten, geben in der Hitze anfangs ziemlich reines Sauerſtoffgas und verwandeln ſich dadurch in ſalpetrigſaure Salze; bei längerer Einwirkung der Glühhitze zerſetzen ſich auch dieſe, das ſich jetzt entbindende Gas iſt dann ein Gemenge aus Sauerſtoffgas und Stickgas, bis endlich die Baſis rein zurückbleibt. Bei dem Kali- und Natrumſalpeter werden, wegen des freiwerdenden Alkalis, ehe noch die Zerſetzung derſelben vollkommen erfolgt iſt, die Gefäße ſo ſtark angegriffen, daß es kaum möglich wird, den Proceß ſo lange fortzuſetzen, bis die Baſen rein zurückbleiben; ſelbſt Gefäße von Platin leiden dabei durch die Säure. Andere ſalpeterſaure Salze, welche die Salpeterſ. minder feſt halten, geben, wie der Bleiſalpeter, Sauerſtoffgas und ſalpetrige Säure. Der Alaunſalpeter läßt zugleich mit dem Waſſer die Salpeterſäure unzerſetzt fahren. Das ſalpeterſaure Ammoniak zerſetzt ſich in der Hitze vollſtändig, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Die ſalpeterſauren Metallſalze der unedlen Metalle laſſen das Oxyd im Rückſtand, die der edlen Metalle das reduzirte Metall. Alle Salpeterarten werden ſchon in viel geringerer Glühhitze, als zu jener Zerſetzung erfordert wird, zerſetzt, wenn ſie mit brennbaren Körpern in Berührung kommen; dieſe Zerſetzung, welche unter lebhafter Feuererſcheinung und mit einer Exploſion (Ziſchen, Platzen, Knall) erfolgt, wird das Verpuffen genannt. Der brennbare Körper zieht den Sauerſtoff der Salpeterſäure ganz an, und wird dadurch oxydirt; der Waſſerſtoff (in der organiſchen Subſtanz) wird dadurch zu Waſſer, der Kohlenſtoff (in derſelben, auch in Kohle ꝛc.) zu Kohlenſäure, der Schwefel zu Schwefelſäure ꝛc. Der freiwerdende Stickſtoff (der Säure) entbindet ſich als Gas und da die Entwickelung deſſelben mit den gewöhnlich aus den brennbaren Körpern gleichzeitig erzeugten gas- oder dampfförmigen Producten äußerſt ſchnell erfolgt, ſo entſtehen dadurch, beſonders bei etwas beträchtlichen Quantitäten, die bekannten Wirkungen dieſer und ähnlicher Verpuffungen, Stoß, Zerſprengung, Knall ꝛc. Es iſt zur Verpuffung ſchon hinreichend, daß nur einer der Stoffe, das ſalpeterſaure Salz oder der brennbare Stoff, ſchwach glühend ſey; man kann z. B. kalte Kohlen auf glühend fließenden Salpeter oder Salpeter auf glühende Kohlen werfen. Verpufft gewöhnlicher Salpeter mit einer kohlenſtoffhaltigen Subſtanz, ſo bleibt das Kali des erſteren mit Kohlenſäure verbunden zurück; verpufft er dagegen mit einem unedlen Metall, ſo beſteht der Rückſtand aus Ätzkali mit dem Oxyd des angewandten Metalls vermengt.

Im Allgemeinen fehlen für die Salpeterſäure ähnliche empfindliche Reagentien, wie ſie für die meiſten übrigen Säuren vorhanden ſind. Liebig (Jahrb. d. Ch. ꝛc. XIX 237) hat eine Prüfungsmethode angegeben, die ſehr empfindlich iſt; ſie beſteht darin, daß man das zu prüfende Salz, im Fall es

nicht ſchon aufgelöſt iſt, auflöſt, einige Tropfen einer Auflöſung des Indigs in Vitriolöl hinzufügt, ſo daß die Flüſſigkeit blau gefärbt wird, dann noch einige Tropfen Schwefelſäure hineingießt und nun das Gemenge bis zum Kochen erhitzt; die Farbe des Indigs wird durch die Salpeterſäure ſogleich zerſtört und die Flüſſigkeit erſcheint gelb. $\frac{1}{190}$ freier oder an Baſen gebundene Salpeterſäure läßt ſich auf dieſe Weiſe entdecken, und ſetzt man zugleich noch Kochſalz zu, ſo wird $\frac{1}{500}$ Salpeterſäure noch angezeigt. Salzſäure allein iſt beim Sieden ohne alle Einwirkung auf den Indigo, wenn keine Salpeterſäure zugleich vorhanden war. Ein anderes Reagens auf Salpeterſäure iſt das Blattgold. Dieſes wird mit einem Zuſatze von Salzſäure in die zu prüfende Flüſſigkeit, oder in die Auflöſung des Salzes, welches durch etwas Schwefelſ. zerſetzt wird, gebracht; ein um das Gold entſtehender weißlicher Rand zeigt an, daß es durch das entſtandene Königswaſſer angegriffen worden. Das aus der Goldauflöſung durch Eiſenvitriol gefällte fein zertheilte Goldpulver kann aber zu dieſem Zweck nicht angewendet werden, da nach Proust (Gehlens Jour. d. Ch. u. Ph. 1 B. S. 484) daſſelbe ſchon von Salzſäure allein beim Sieden damit merklich aufgelöſt wird.

Die reine Salpeterſäure darf in ihrem mit 6 bis 8 Theilen deſtillirtem Waſſer verdünnten Zuſtande weder von Silberauflöſung noch Barytſalpeterlöſung getrübt oder gefällt werden. Setzt man aber dieſe Reagentien zu der concentrirten Salpeterſäure, ohne ſie vorher mit Waſſer verdünnt zu haben, ſo entzieht die Salpeterſ. den Salzauflöſungen das Waſſer, ſo daß ſich Baryt- oder Silberſalpeter als Präcipitate ausſcheiden, die man leicht für Barytſulfat oder Hornſilber halten könnte, obgleich dies leicht entdeckt werden kann, da ſowohl der Baryt- als Silberſalpeter auf zugeſetztes Waſſer wieder verſchwinden, ſchwefelſaurer Baryt oder Hornſilber dagegen auch von großen Mengen Waſſer nicht aufgelöſt werden. Wegen der jetzt ſo häufig vorkommenden Verunreinigung der Schwefelſäure mit Arſenik, iſt auch jede Salpeterſäure auf dieſe Beimiſchung zu prüfen, bevor ſie zum pharmaceutiſchen Gebrauch verwendet werden darf. Dieſe Prüfung iſt am beſten auf die Weiſe zu veranſtalten, daß man, wie Dulk bei Prüfung der Schwefelſ. auf Arſenik angibt, ohngefähr 1 Unze Salpeterſ. mit kohlenſ. Kali überſättigt, die neutrale Auflöſung mit Waſſer verdünnt, mit Salzſäure anſäuert, und nun Schwefelwaſſerſtoffgas hindurchſtrömen läßt. Bei vorhandenem Arſenik entſteht ſogleich die bekannte gelbe Färbung und Präcipitation von Schwefelarſenik.

Der Stickſtoff, das Radikal der Salpeterſäure, geht mit dem Sauerſtoff noch mehrere Verbindungen ein, die jedoch ſämmtlich weniger Sauerſtoff enthalten, als die Salpeterſäure. So entſteht aus der Verbindung von 1 At. Stickſtoff mit 3 At. Sauerſtoff die ſalpetrige Säure; aus 1 At. Stickſtoff mit 2 At. Sauerſtoff das Salpetergas; aus 1 At. Stickſtoff mit 1 At. Sauerſtoff das oxydirte Stickgas.

Die ſalpetrige Säure (Acidum nitrosum) macht, wie ſchon oben erwähnt wurde, einen Beſtandtheil der gelbroth gefärbten rauchenden Salpeterſäure aus. Sie bildet ſich beim Zuſammenkommen des Salpeter-

gaſes mit Sauerſtoffgas als ein gelbrother Dampf und wird rein erhalten, wenn man 4 Maas Salpetergas und 1 Maas Sauerſtoffgas aus abgeſonderten Behältern zugleich durch eine Röhre ſtreichen läßt, deren anderes Ende in eine mit einer Froſtmiſchung abgekühlte kleine Retorte geht, in welcher ſich die Säure verdichten kann. Es entbindet ſich auch ſalpetrige Säure, wenn gut getrockneter Bleiſalpeter in einer Deſtillirgeräthſchaft ſo lange erhitzt wird, als etwas übergeht; es entweicht dann Sauerſtoffgas und in der kalt erhaltenen Retorte findet ſich die ſalpetrige Säure. Dieſe Säure beſitzt eine außerordentliche Flüchtigkeit, hat einen ſehr ſauren Geſchmack, iſt bei —16° R. ganz farblos, erhält aber bei Zunahme der Temperatur eine gelbe oder braungelbe Farbe, die immer dunkler wird, je mehr ſich die Temperatur der Siedhitze der Säure nähert, bei welchem ſie dann ganz roth ausſieht; dagegen ſie bei 0 R. nur blaßgelb oder auch grünlich erſcheint. Steht ſie mit der Luft in Berührung, ſo ſtößt ſie fortwährend dunkelrothe Dämpfe aus; ihr Siedpunct iſt bei 22° R. Mit Waſſer kann die ſalpetrige Säure nicht beſtehen, ſie erleidet davon die ſchon oben bei der gefärbten rauchenden Salpeterſäure angegebene Zerſetzung. In dem ſalpetrigſauren Dampf brennt ein angezündetes Licht mit beträchtlichem Glanze fort, brennender Schwefel erliſcht darin augenblicklich, aber brennender Phosphor, ſo wie glühende Kohlen, fahren fort lebhaft in dieſem Dampf zu brennen. Viele Metalle werden durch die ſalpetrige Säure oxydirt, manche ſogar leichter als durch Salpeterſäure. Mit den Baſen kann ſie ſich nicht direkt verbinden, da ſie durch das Waſſer eine Zerſetzung erfährt; die ſalpetrigſauren Salze werden aber dargeſtellt durch ſo lange anhaltendes gelindes Glühen der ſalpeterſauren Salze, bis ſich ſalpetrige Säure als Dunſt bemerken läßt.

Salpetergas (Stickſtoffoxydgas) erzeugt ſich aus Salpeterſäure, wenn dieſe mit Metallen oder organiſchen Subſtanzen in Berührung kommt; ſie gibt an dieſe Stoffe 3 At. Sauerſtoff ab, und verwandelt ſich dadurch in genanntes Gas, in welchem Stickſtoff nur noch mit 2 At. Sauerſtoff verbunden iſt. Da bei der Einwirkung der Salpeterſäure auf organiſche Subſtanzen ſich jederzeit mit dem Salpetergas auch kohlenſaures Gas entbindet, ſo wird es nur dann rein erhalten, wenn man ein Metall, z. B. Kupfer, Queckſilber ꝛc. in Salpeterſäure auflöſt. Da es keiner Erwärmung bedarf, ſo kann man ſich zur Darſtellung deſſelben einer gewöhnlichen Entbindungsflaſche bedienen. Das zweckmäßigſte Verhältniß der Materialien iſt ½ Unze in Stücken zerſchnittenes Kupferblech, 1 Unze rauchende Säure, 1½ Unzen Waſſer; man fängt das Gas über Queckſilber oder kaltem Waſſer auf. Bei der erſten Entbindung des Gaſes entſtehen in der Flaſche gelbrothe Dämpfe von ſalpetriger Säure, indem der im Gefäß enthaltenen Luft durch das Salpetergas ihr Sauerſtoff entzogen wird, daher das Gas erſt nach Entweichung der gefärbten Dämpfe aufzuſammeln iſt. Iſt die Salpeterſäure ſehr concentrirt, ſo geht die Desoxydation derſelben oft noch weiter, ſelbſt bis zur Entſtehung von Stickgas, welches dann dem Salpetergas beigemengt bleibt. Das Stickgas bleibt zurück, wenn man das Salpetergas mit einer Auflöſung des

Eiſenvitriols ſchüttelt, von welcher es ſchnell verſchluckt wird. Das Salpetergas iſt ungefärbt, durchſichtig, miſcht ſich mit Waſſer nur langſam und in kleiner Quantität und röthet das Lakmus nicht. Es trübt weder das Kalkwaſſer, noch iſt es brennbar, und unterſcheidet ſich von allen Gasarten darin, daß, ſobald es mit Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft zuſammen kommt, rothe Dämpfe ſalpetriger Säure entſtehen. Als jedoch Lampadius (J. f. pract. Ch. IV. 391) in einem mit bis + 42° R. warmen W. geſperrten Glaskolben 2 Maas Sauerſtoffgas mit 1 Maas Salpetergas zuſammenbrachte, ſo daß letzteres ziemlich ſchnell zu dem Sauerſtoffgas gelaſſen wurde, erzeugten ſich nicht ſalpetrigſaure Dämpfe, ſondern beide Gaſe traten mit ſchwacher Exploſion ſogleich zu Salpeterſäure zuſammen. Eben weil es ſeine Natur ſogleich in Berührung mit gemeiner Luft verändert, läßt ſich nicht ausmitteln, ob es Geruch oder Geſchmack beſitze, oder zum Einathmen tauglich ſey. Salpeterſäure verſchluckt das Salpetergas in großer Menge und verwandelt ſich in rauchende gefärbte Säure um, dadurch, daß ſie dem eingeſaugten Gas Sauerſtoff abtritt. Auch die fetten und ätheriſchen Öle abſorbiren daſſelbe und erhalten dadurch eine größere Conſiſtenz. Das Salpetergas iſt fähig, das Verbrennen mehrerer brennbaren Körper zu unterhalten, ſo brennt angezündeter Phosphor darin mit demſelben Glanze, wie im Sauerſtoffgas, die Kohle weit lebhafter als in der atmoſphäriſchen Luft, desgleichen entzündet ſich auch der Pyrophor darin und brennt mit einer ſchönen hellen Flamme. Ein Gemenge aus Salpetergas und Waſſerſtoffgas detonirt durch den elektriſchen Funken nicht, wohl aber durch Glühhitze. Mehrere Metalle zerſetzen daſſelbe z. B. Eiſen, Arſenik, Zink, Kalium ꝛc. mit Beihülfe der Wärme; die Metalle werden oxydirt und das Salpetergas läßt dabei die Hälfte ſeines Volumens Stickgas zurück. Die Auflöſungen der Schwefellebern, ſchwefligſaure Salze, angefeuchtete Eiſenſpäne, Zinnoxydul zerſetzen das Salpetergas zwar auch, entziehen ihm aber den Sauerſtoff nicht ganz, ſondern verwandeln es nur in Stickſtoffoxydul. Das Licht hat keine Einwirkung auf das Salpetergas; durch Glühhitze wird es aber in ſalpetrige Säure und Stickgas, ſo wie durch fortgeſetztes Electriſiren über Waſſer in Salpeterſäure und ¼ Raumtheil Stickgas zerſetzt. Verbindungen des Stickoxydgaſes mit Baſen ſind nicht bekannt; bleibt es jedoch lange Zeit hindurch mit einer Auflöſung von Ätzalkalien in Berührung, ſo ändert es ſich in oxydirtes Stickgas und ſalpetrige Säure um, welche letztere ſich mit dem Alkali verbindet.

Stickſtoffoxydul. Oxydirtes Stickgas. Dephlogiſtiſirtes Salpetergas.

Das oxydirte Stickgas iſt diejenige Oxydationsſtufe des Stickſtoffs, in der die geringſte Menge Sauerſtoff enthalten iſt. Das Salpetergas verwandelt ſich in dieſes Gas durch unvollkommene Desoxydation, mittelſt Zinnchlorür, Schwefelwaſſerſtoffgas, angefeuchteter Schwefelleber, angefeuchteter Eiſenfeile, trocknen ſchwefligſauren Kalis; indem man nemlich dieſe Stoffe eine

Zeitlang in dem Gas ſtehen läßt, entziehen dieſelben dem Salpetergas 1 At. Sauerſtoff, und das übrige Gas iſt das oxydirte Stickgas. Es kann aber dieſes Gas auch auf andere Weiſe entſtehen: durch Auflöſung des Eiſens oder Zinks in ſehr verdünnter Salpeterſäure; durch langſame Einwirkung der Salpeterſ. auf Alkohol, dann auch, wenn Salpetergas mit Phosphorwaſſerſtoffgas zuſammen kommt; es wird aber in allen dieſen Fällen nie ganz rein erhalten. Am reinſten und leichteſten iſt aber das oxydirte Stickgas durch Zerſetzung des kryſtalliſirten flammenden Salpeters (ſalpeterſ. Ammoniaks) darzuſtellen. Das Salz wird in eine gläſerne Retorte geſchüttet, und die Flamme einer Argand'ſchen Lampe iſt hinreichend, die Entwickelung des Gaſes zu bewirken. Das Gas kann über Waſſer aufgefangen werden; da es aber von dieſer Flüſſigkeit abſorbirt wird, ſo muß man ſich zu genaueren Verſuchen des Queckſilberapparats bedienen. Der flammende Salpeter ſchmilzt zuerſt und kommt dann ins Kochen, wobei ſich dieſes Gas in großer Menge entbindet. Bei zu ſchneller Erhitzung ſublimirt ſich ein Theil des Salzes, und es erfolgt leicht eine Verpuffung. Bei einer Temperatur von + 136 bis 218 R. erfolgt die Entwickelung des Gaſes am reichlichſten. Iſt der flammende Salpeter mit Salmiak verunreinigt, ſo entbindet ſich auch Chlor, welches durch Schütteln mit Kalkwaſſer entfernt werden muß. Die Bildung des oxydirten Salpetergaſes aus dem flammenden Salpeter erfolgt auf die Weiſe, daß ſich der Waſſerſtoff des Ammoniaks mit dem Sauerſtoffe der Salpeterſäure zu Waſſer verbindet, wobei gerade noch ſo viel Sauerſtoff übrig bleibt, daß ſowohl der Stickſtoff der Salpeterſäure, als auch jener des Ammoniaks ſich in oxydirtes Stickgas verwandeln kann.

Dieſes äußerſt merkwürdige Gas iſt gleich der atmoſphäriſchen Luft farblos, von ſpec. Gew. 1,521 und wird weder durch atmoſphäriſche Luft noch durch Salpetergas verändert. Es hat einen ſüßlichen Geſchmack, einen ſchwachen, jedoch angenehmen Geruch, welchen es auch dem Waſſer mittheilt, von dem es in ziemlich bedeutender Menge verſchluckt wird. Durch ſtarken Druck, ſo wie durch ſtarke Erkältung verdichtet es ſich zu einer ſehr dünnflüſſigen Flüſſigkeit. Es iſt nicht brennbar, dafür aber fähig, das Verbrennen anderer Körper zu unterhalten; ja in Bezug auf die meiſten brennbaren Subſtanzen ſteht es in dieſer Eigenſchaft dem reinen Sauerſtoffgas nahe. Ein glimmender Span entzündet ſich darin, und ein brennendes Licht fährt darin fort mit glänzender Flamme zu brennen. Phosphor und Schwefel können darin geſchmolzen und ſublimirt, ja mit einem glühenden Körper berührt werden, ohne ſich zu entzünden; bringt man aber angezündeten Phosphor oder lebhaft brennenden Schwefel in daſſelbe, ſo erfolgt die Verbrennung beider faſt wie in Sauerſtoffgas. Schwach brennender Schwefel verliſcht in dieſem Gas; ein Schwefelhölzchen brennt fort. Kohle und Eiſen verhalten ſich darin, wie in Sauerſtoffgas. Mit Waſſerſtoffgas gemengt, bildet es Knallluft. Die meiſten brennbaren Subſtanzen erfordern, um in dem oxydirten Stickgas zu verbrennen, einen höheren Grad von Hitze, als in dem Sauerſtoffgas oder in der atmoſphär. Luft. Es läßt ſich eine kurze Zeit einathmen, iſt aber nicht

geſchickt, das Leben zu unterhalten. Es bewirkt beim Einathmen einen angenehmen, oft bis zur größten Fröhlichkeit übergehenden Rauſch; die Phantaſie wird ſehr lebhaft, angenehme Bilder hervorrufend, und alle Muskeln werden mit einem angenehmen Kitzel durchdrungen. Wenn das Einathmen dieſes Gaſes zur gehörigen Zeit unterbrochen wird, ſo verſchwindet der Rauſch bald, ohne wie jener von geiſtigen Getränken, unangenehme Folgen zu hinterlaſſen; dauert aber das Einathmen über 5 Minuten, dann erfolgen Krämpfe, Bewußtloſigkeit u. dgl. Zuweilen hat das Einathmen dieſes Gaſes ſogleich Krämpfe und andere unangenehme Zufälle hervorgebracht, was aber höchſt wahrſcheinlich von fremden Beimiſchungen, Chlor u. ſ. w. herrührt. Das oxydirte Stickgas geht mit den Alkalien eine Verbindung ein, jedoch nicht unmittelbar, ſondern dieſe Verbindungen entſtehen nur dann, wenn eine Auflöſung von einem ſchwefligſauren und reinen Alkali der längeren Einwirkung von Salpetergas ausgeſetzt bleibt. Die Auflöſung enthält dann neben ſchwefelſaurem Kali auch eine Verbindung des oxydirten Stickgaſes mit Alkali, welche letztere unregelmäßig kryſtalliſirt und von allen Säuren zerſetzt wird. Mengt man 1 Th. dieſes Gaſes mit 1 Th. Waſſerſtoffgas, dem Volumen nach und läßt durch dieſes Gemenge den electriſchen Funken durchgehen, ſo bildet ſich Waſſer und 1 Theil Stickgas, dem Volumen nach, bleibt zurück.

Ammoniacum nitricum. Nitras ammoniacus. Nitrum flammans. Salpeterſaures Ammoniak. Flammender Salpeter.

Der flammende Salpeter läßt ſich durch Sättigung einer ſehr verdünnten Salpeterſäure mit kohlenſaurem oder ätzendem Ammoniak und behutſames Verdunſten der erhaltenen neutralen Flüſſigkeit, in Kryſtallen darſtellen. Eine concentrirte Salpeterſäure darf zur Sättigung des Ammoniaks nicht angewendet werden, da letzteres um ſo ſchneller und vollkommener zerſetzt wird, je ſtärker die Säure iſt. Am zweckmäßigſten wird es bereitet, wenn man Ammoniakgas in verdünnte Salpeterſ. leitet (Buchn. Rep. XXXIX. S. 352). Das Salz bildet nadelförmige Kryſtalle, hat einen bittern, ſcharfen, unangenehmen Geſchmack und löſt ſich leicht in Waſſer unter Kälteerzeugung auf. In geringer Hitze zergeht es in ſeinem Kryſtallwaſſer, erſtarrt aber beim Abkühlen wieder zu einer weißen Maſſe. An der Luft wird es bald feucht. Bei + 200 R. zerfällt es ganz in oxydirtes Stickgas und Waſſer, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Steigt jedoch die Hitze ſchnell über den genannten Grad, ſo bildet ſich auch ſalpetrigſaurer Dampf, ſalpetrigſaures Ammoniak und Stickgas. Bei einer noch höheren Temperatur, oder wenn man es in einen glühenden Tiegel wirft, entſteht eine ſchwache Verpuffung; es verbrennt mit einem gelblichen Lichte unter Entwickelung von Waſſerdampf, ſalpetriger Säure und Stickgas; von dieſer Eigenſchaft ſich in der Hitze ſelbſt

zu entzünden, hat es den Namen flammender Salpeter erhalten. Auf glühenden Kohlen erfolgt die Verpuffung des Salzes mit größerer Heftigkeit. Es beſteht aus 1 At. Salpeterſäure, 1 At. Waſſer, 1 At. Ammoniak. Das waſſerleere Salz ſublimirt ſich zum Theil unzerſetzt.

Kali nitricum. Nitras kalicus. Nitrum. Salpeterſaures Kali. Salpeter.

Der Salpeter findet ſich fertig gebildet an verſchiedenen Orten unſeres Erdbodens auf der Oberfläche deſſelben; z. B. in Oſtindien, wo man ihn nur zuſammen zu kehren braucht, ſo wie er auch in beſondern Gruben und in den Kalkſchichten einiger Berge Deutſchlands und Italiens gefunden worden iſt. In verſchiedenen Brunnenwaſſern hat ſich ebenfalls Salpeter gezeigt, ſelbſt der Urin mancher Thiere enthält denſelben. So enthalten auch mehrere Pflanzenſäfte, z. B. die des Tabacks, Boretſch, Erdrauch ꝛc. Salpeter aufgelöſt. Der meiſte Salpeter wird aber künſtlich erzeugt, oder die Natur vielmehr veranlaßt, es zu thun, wie dieſes in den ſogenannten Salpeterplantagen der Fall iſt. Es werden hierzu aus allerlei vegetabiliſchen, vorzüglich aber aus ſtickſtoffhaltigen thieriſchen Subſtanzen mit Zuſatz alkaliſcher Stoffe (vorzüglich Kalkerde) Haufen gebildet und dieſe öfters mit Harn, Miſtjauche oder Waſſer begoſſen. Bei der in dieſen Haufen ſtattfindenden freiwilligen Zerſetzung (Fäulniß) der organiſchen Subſtanzen erfolgt unter dem Zutritt der Luft die Oxydation aller Beſtandtheile derſelben und ſo auch die Oxydation des Stickſtoffes zu Salpeterſäure. Die Bildung der Salpeterſäure wird noch mehr erleichtert, wenn ſie in Berührung mit ſolchen Körpern geſchieht, welche zu den Säuren große Affinität haben und woraus der Nutzen von kaliſchen Subſtanzen entſpringt, die den Haufen beigemengt werden. Hat ſich nun nach einem gewiſſen Zeitraum — nach 2 bis 3 Jahren — eine hinlängliche Menge Salpeterſalz erzeugt, was daran zu erkennen iſt, daß ſich der Haufen mit einem weißen Beſchlag bedeckt und etwas von der Erde mit Waſſer übergoſſen, dieſem einen ſalzigen Geſchmack mittheilt, ſo wird das Auslaugen des Haufens (der Salpetererde) vorgenommen. Zu dieſer Arbeit dienen im Großen hölzerne Fäſſer, die einen doppelten Boden haben und über dem untern Boden mit einem Hahn verſehen ſind, durch welchen die Flüſſigkeit abgelaſſen werden kann. In dieſen Gefäßen wird die Salpetererde mit Waſſer übergoſſen, damit 24 Stunden in Berührung ſtehen gelaſſen, dann die Lauge mittelſt des Hahns abgelaſſen. Die Flüſſigkeit, welche größtentheils nur Kalkſalpeter, etwas Talkſalpeter, aber nur wenig kaliſchen oder eigentlichen Salpeter enthält, muß jetzt zur Zerſetzung der ſalpeterſauren Erden mit einer Auflöſung des kohlenſauren Kalis (Aſchenlauge) ſo lange verſetzt werden, als ein Niederſchlag erfolgt. Mittelſt doppelter Verwandtſchaft tauſchen jetzt die ſalpeterſauren Erden und das kohlenſaure Kali ihre Beſtandtheile gegenſeitig aus; es entſteht ſalpeterſaures Kali, welches in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt, während die neu entſtandenen kohlenſauren Erden als

unauflöslich zu Boden fallen. Die durchgegoſſene Lauge wird hierauf zum Kryſtalliſationspunkt eingeſotten, abgeſchäumt, von dem ſich zuerſt ausgeſchiedenen Kochſalz durch Abgießen getrennt und zur Kryſtalliſation des Salpeters in die Kälte geſtellt. Der auf dieſe Weiſe gewonnene Salpeter iſt noch ſehr unrein; er führt den Namen roher Salpeter und muß jetzt weiter gereinigt werden. Salpeter erzeugt ſich auch in Kellern, Gewölben, unter den Fußböden bewohnter Stuben, vorzüglich aber in Viehſtällen. Die Salpeterſieder ſuchen ſolche ſalpeterhaltige Erde, zur Gewinnung des Salpeters daraus, auf. Waltl (Buchn. Repertor. XXXII. 235) fand in einem verlaſſenen Pferdeſtall an deſſen Wänden ſo viel wirklichen Salpeter, daß er nach der Reinigung 7 Pfund betrug. Longchamp (Ann. de Chim. et de Ph. XXXIII) ſtellt die Behauptung auf, daß zur Erzeugung der Salpeterſäure organiſche Materien nicht nothwendig ſeyen und daß das Ganze auf einer Verbindung des Stickſtoffs und Sauerſtoffs der Luft beruhe, welche unter gewiſſen Umſtänden Salpeterſ. erzeugen. Dieſer Anſicht ſtehen aber ſo viele practiſche Beweiſe entgegen, daß ſie keine weitere Beachtung verdient. (Berzel. Jahresbericht V. S. 97. VII. S. 147).

Der rohe Salpeter wird, bevor er in den Handel kommt, durch Auflöſen in der 2fachen Menge kochenden Waſſers, Klären mit Tiſchlerleim und nochmaliges Kryſtalliſiren in geläuterten Salpeter verwandelt. Er enthält aber immer noch bedeutende Quantitäten fremder Stoffe und muß ſowohl zum Arzneigebrauch als zur techniſchen Anwendung noch weiter gereinigt werden. Dieß geſchieht auf verſchiedene Weiſe: a) Man erhitzt in einem eiſernen Topfe den geläuterten Salpeter bis zum Schmelzen — wodurch die färbenden extractivſtoffhaltigen Theile eine Zerſtörung erleiden — gießt die geſchmolzene Maſſe, wenn das Aufſchäumen nachgelaſſen hat, in Formen von Eiſenplatten und läßt ſie darin erſtarren oder löſt ſie in kochendem W. auf, wo beim Erkalten gereinigter Salpeter kryſtalliſirt. b.) Man übergieße gröblich gepulverten Salpeter in einer Tonne mit ½ ſeines Gewichts kaltem W. oder mit einer Auflöſung von Salpeter, laſſe das Gemenge unter öfterem Umrühren einige Tage ſtehen, zapfe das Flüſſige ab und wiederhole dieſe Arbeit einigemal, jedoch mit kleineren Mengen W.; iſt jetzt alle Flüſſigkeit abgetröpfelt, ſo wird der Salpeter in ſeinem gleichen Gewichte kochenden W. aufgelöſt, und die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert. Letztere Reinigung gründet ſich darauf, daß die dem Salpeter beigemengten fremden Salze, ſo wie die färbenden Stoffe leichter im W. auflöslich ſind, als der Salpeter, ſo daß eine bereits mit Salpeter geſättigte Flüſſigkeit nur die Beimengungen aufnimmt, wenn ſie mit einer neuen Quantität Salpeter in Berührung kommt, von letzteren aber nichts mehr auflöſen kann, indem ſie ſchon mit dieſem geſättigt iſt. c.) Geläuterter Salpeter wird aufs Neue in ſeinem gleichen Gewicht kochenden W. aufgelöſt, der Auflöſung hierauf kohlenſaure Kalilöſung in kleinen Antheilen zugeſetzt, bis keine Trübung mehr entſteht, dann die Flüſſigkeit filtrirt und bei Seite geſtellt, damit das Salz kryſtalliſire. Die rückſtändige Lauge wird durch Verdampfung auf die Hälfte gebracht und von neuem bei Seite geſtellt.

Sämmtliche Kryſtalle ſind mit etwas kaltem Waſſer abzuſpühlen und auf Fließpapier zu trocknen. Aus der von der 2ten Kryſtalliſation übriggebliebenen Lauge kryſtalliſirt beim ferneren Verdunſten noch ein Antheil Salpeter, der aber mehr oder weniger mit andern Salzen verunreinigt iſt. Indeſſen iſt ſelbſt der durch die erſte Kryſtalliſation erhaltene Salpeter noch nicht chemiſch rein, denn die Salpeterkryſtalle enthalten eine Menge longitudinaler Zwiſchenräume, welche Mutterlauge aufnehmen, die ſie durch Haarröhrenkraft behalten. Der Zuſatz der kohlenſ. Kaliauflöſung zur Salpeterlauge hat zum Zweck, die noch vorhandenen ſalpeterſauren Erden zu zerſetzen und im kohlenſ. Zuſtande auszufällen. Ganz rein läßt ſich der Salpeter darſtellen, wenn man die Auflöſung deſſelben ſo lange mit Silberauflöſung verſetzt, bis ſich kein Hornſilber mehr ausſcheidet, und nachdem ein zufälliger Überſchuß des letztern durch tropfenweiſe zugeſetzte Kaliflüſſigkeit ausgefällt worden, die Lauge abdampft und zur Kryſtalliſation befördert. Die beßte Methode, einen chemiſch reinen Salpeter zu erhalten, iſt die, den ſchon einmal umkryſtalliſirten Salpeter in ſeinem gleichen Gewichte kochenden W. aufzulöſen, die Auflöſung, während ſie noch heiß iſt, in einen kupfernen Keſſel zu gießen, dieſen in kaltes W. zu ſtellen und nun die Flüſſigkeit ſo lange umzurühren, bis ſie erkaltet iſt. Der Salpeter fällt hier, da durch das Umrühren die regelmäßige Kryſtalliſation zerſtört wird, in kleinen Spießchen oder Körnern nieder; man bringt nun, wenn die Ausſcheidung des Salpeters vollendet iſt, die ganze Salzmaſſe in einen mit Waſſer genäßten Spitzbeutel, läßt die Mutterlauge abtropfen, wäſcht das Salz mit kleinen Portionen kalten W. aus und trocknet es hierauf auf Fließpapier. Der ſo gereinigte Salpeter ſtellt zerrieben ein völlig trocknes, blendend weißes Pulver dar.

Der Salpeter kryſtalliſirt in langen 6ſeitig geſtreiften Prismen mit ſchräg abgeſtumpften oder pyramidaliſchen Enden; doch bietet er mancherlei Abweichungen in der Kryſtallform dar. Die Kryſtalle zerſpringen beim Erwärmen in der Hand; ſind ſie aber nicht durch Erwärmung getrocknet worden, ſo geben ſie beim Zerreiben ein feuchtes zuſammenklebendes Pulver, weil die in ihren Höhlungen enthaltene Mutterlauge dann hervorkommt. Der Salpeter beſteht aus gleichen At. Säure und Baſe, ohne Kryſtallwaſſer zu enthalten. Er iſt luftbeſtändig, hat einen ſalzig bittern, ſehr kühlenden ſcharfen Geſchmack, ſchmilzt in ſchwacher Rothglühhitze und erhält beim Erſtarren ein grobſtrahliges Gefüge. Bei eingemengtem Kochſalz iſt dagegen der Bruch weniger grobſtrahlig, und iſt die Menge deſſelben bedeutend, ſo verſchwindet das ſtrahlige Gefüge gänzlich. Bei ſtärkerer Erhitzung des Salpeters erleidet ſeine Säure eine Zerſetzung; es entweicht Sauerſtoffgas, der Salpeter verwandelt ſich zuerſt in ſalpetrigſaures Kali, dann in Stickſtoffoxyd Kali, bis endlich bei noch größerer Erhitzung auch dieſe Verbindung in Sauerſtoffgas, Stickgas und Kali zerfällt. Selten halten aber die gläſernen oder irdenen Schmelzgefäße die völlige Zerſetzung des Salpeters aus, ſondern werden von dem freiwerdenden Kali durchdrungen und bekommen Riſſe. Er erfordert zur Auflöſung 7 Th. kalten, aber nur gleichviel ſiedheiſſen Waſſers. Nach den

Verſuchen Marx (Schw.-Seid. Jahrbuch 3. 1829 S. 387 u. 408) ſoll Waſſer bei — 4,8° R. faſt 3mal ſo viel Salpeter auflöſen, als bei + 8°. Bei ſeiner Auflöſung entſteht Kälte. Wird ſeine Auflöſung der Siedhitze ausgeſetzt, ſo verflüchtiget ſich zugleich mit dem Waſſer ein Theil Salpeter. Vom Alkohol wird er nur in geringer Menge aufgelöſt. Mit brennbaren Stoffen detonirt der Salpeter äußerſt lebhaft. Ein Gemenge aus 3 Th. Salpeter mit 1 Th. Kohle gibt, in einen glühenden Schmelztiegel eingetragen, eine heftige Detonation mit glänzendem Lichte. Der Salpeter wird dabei total zerlegt und kohlenſ. Kali bleibt als Rückſtand. Das ſogenannte Knallpulver, beſtehend aus 3 Th. Salpeter, 2 Th. kohlenſ. Kali und 1 Th. Schwefel, verpufft, ſchnell in Glühhitze gebracht, mit ſchwachem Geräuſch; wird aber eine kleine Quantität deſſelben in einem eiſernen Löffel über glühende Kohlen gehalten, ſo daß es langſam heiß wird, ſo kommt daſſelbe bald in Fluß, ſtößt kurz darauf ein kleines blaues Flämmchen aus, und in demſelben Augenblick erfolgt ein heftiger Knall. Beim gelinden Erhitzen dieſes Gemengs bildet ſich eine Zuſammenſetzung aus Schwefelkalium und Salpeter, welche bei geſteigerter Hitze ſich plötzlich, indem ſich die Salpeterſ. in ihre Beſtandtheile zerſetzt, durch die ganze Maſſe in ſchwefelſaures Kali und Stickgas verwandelt. Von der plötzlichen Entbindung des Stickgaſes, wahrſcheinlich auch etwas Schwefelwaſſerſtoffgaſes (entſtanden durch das dem Gemenge anhängende Waſſer), welches hierbei mit dem Sauerſtoff verpufft, rührt die ſtarke Exploſion her. Ein Gemenge von 2 Quintl. Salpeter, 1 Qtl. Schwefel, 5 Gran gemeinem Harz, mit welchem man eine kleine Silber- oder Kupfermünze in einer Wallnußſchale bedeckt und es dann entzündet, brennt mit ſolcher Heftigkeit ab, daß die Münze ſchmilzt, ehe die äußere Nußſchale verbrennt; man findet daher, wenn man die Nußſchale in Waſſer ablöſcht, die Münze auf dem Boden derſelben geſchmolzen. Dieſes Gemenge führt den Namen **Beaume's** Schnellfluß. Auf der Eigenſchaft des Salpeters, mit dem Kohlenſtoff zu verpuffen, beruht die Wirkung des Schießpulvers, welches aus Salpeter, Schwefel und Kohle beſteht. Der Salpeter beträgt aber darin mehr, als die vorhandene Quantität jener beiden brennbaren Stoffe zerſetzen kann. Die Ingredienzien zur Bereitung des Schießpulvers müſſen alle die gehörige Reinheit haben und aufs genaueſte mit einander vermengt ſeyn. Die fürchterliche Wirkung deſſelben beruht auf der Entbindung einer ungeheuern Menge Gas aus dem entzündeten Schießpulver, welche 220 mal mehr beträgt, als das Pulver, aus dem es ſich entbindet. Durch die Verpuffung entſtehen kohlenſaures, ſchwefligſaures und Stickgas, dann aber entbindet ſich noch aus dem übrigen nicht zerſetzten Salpeter auch Sauerſtoffgas. Das kleinſte Fünkchen, wo es ein Theilchen eines Haufens Pulver treffen mag, ſetzt das zarte Kohlentheilchen deſſelben ſammt den anliegenden, die Entzündlichkeit vermehrenden, Schwefeltheilchen in Brand. Die Verpuffung beider erfolgt durch das Salpetertheilchen; weil aber nach dieſer noch eine beträchtliche Quantität Salpeter in dem Theilchen übrig bleibt, ſo entbindet die entſtandene Hitze aus dieſem Sauerſtoffgas; dadurch wird nicht allein die Gasmenge

vermehrt, ſondern es wird auch möglich, daß die Verpuffung auch im eingeſchloſſenen Raume zu allen nächſten Theilchen fortſchreitet; eben dadurch wird aber auch die Hitze weit größer und die Verbreitung der Verpuffung durch eine Menge Pulver in ſehr kurzer Zeit bewirkt. Ein Gemenge aus Weinſtein und Salpeter entzündet ſich mit Geräuſch und heller Flamme, wenn es in einen glühenden Tiegel eingetragen wird. Das Eintragen des Gemengs muß aber nur in kleinen Quantitäten erfolgen. Der Rückſtand heißt, wenn das Gemenge aus gleichen Theilen Weinſtein und Salpeter beſtand, **weißer Fluß**, und iſt eine weiße, aus kohlenſ. Kali beſtehende Salzmaſſe. Er beſitzt aber eine ſchwarze Farbe und wird **ſchwarzer Fluß** genannt, wenn 2 Th. Weinſtein und 1 Th. Salpeter mit einander verpufft werden, weil in dieſem Fall ein Theil Kohle aus der Weinſteinſäure unzerſtört bleibt. Es erleidet nemlich hierbei ſowohl die Salpeterſäure als die Weinſteinſäure eine Zerſetzung, der Sauerſtoff der erſtern verbrennt den Waſſer= und Kohlenſtoff der letztern zu Waſſer und Kohlenſäure, und letztere tritt mit dem aus beiden Salzen freigewordenen Kali zu kohlenſ. Kali zuſammen. Beide Flüſſe dienen dazu, das Schmelzen ſtrengflüſſiger Subſtanzen zu befördern, der ſchwarze auch noch beſonders wegen ſeines Kohlengehaltes zur Reduction der Metalloxyde. Phosphor und Salpeter entzünden ſich mit heftigem Knall, wenn das Gemenge aus beiden in Papier gewickelt, mit dem Hammer auf dem Ambos geſchlagen wird. Der Rückſtand, welchen ein Gemenge aus gleichen Theilen Salpeter und Schwefel nach dem Verpuffen hinterläßt, gibt durchs Auslaugen mit Waſſer ein Salz, das früher unter dem Namen Glaſers Polychreſtſalz (Sal polychrestum Glaseri) im Gebrauch war. Es beſteht aus ſchwefelſaurem und ſchwefligſaurem Kali. Die meiſten Metalle, ſelbſt Gold und Platin, werden durch Glühen mit Salpeter oxydirt; das Oxyd läßt ſich entweder durch Ablaugen von dem Kali befreien, oder bleibt zum Theil mit demſelben verbunden. Das Indianiſche Weißfeuer, welches Sonnenglanz verbreitet, entſteht durch Anzünden eines Gemenges aus 24 Th. Salpeter, 6 Th. Schwefelblumen und 2 Th. rothen Arſenik. Der Nitrum tabulatum, Sal prunellae (Salpeterkügelchen) iſt geſchmolzener und in kleine Halbkugeln geformter Salpeter. Der in einem Schmelztiegel fließende Salpeter wird durch Hülfe eines Löffels, der an der Seite eine kleine Öffnung hat, oder mittelſt einer thönernen Tabackspfeife, in die in einiger Entfernung über dem Boden ein Loch gebohrt worden iſt, tropfenweiſe auf ein kleines Blech getragen, wo er ſogleich zu kleinen emailähnlichen Halbkügelchen gerinnt. Ein kleiner Theil Salpeter verwandelt ſich während des Schmelzens in ſalpetrigſaures Kali, ſo daß die Salpeterkügelchen auch etwas veränderten Salpeter enthalten. Wird dem ſchmelzenden Salpeter etwas Schwefel ($\frac{1}{16}$) beigeſetzt, wie manche Vorſchriften es verlangen, ſo entſteht auch etwas ſchwefligſ. Kali, das in die Salpeterkügelchen mit eingeht.

Der reine Salpeter wird weder von Barytſalzen, Silberſalpeter, noch kohlenſ. Alkalien getrübt oder gefällt. Geringe Trübungen machen ihn jedoch zum Arzneigebrauch nicht untauglich, da bei der gewöhnlichen Reinigung des Salpeters nicht alle Spuren der fremden Salze ſich entfernen laſſen. Iſt er

mit länglich kryſtalliſirtem Glauberſalz verfälſcht, ſo entſteht in der Auflöſung deſſelben auf zugeſetzte ſalzſaure Barytauflöſung ein reichlicher Niederſchlag, und jene Kryſtalle verpuffen nicht, wenn ſie auf glühende Kohlen geworfen werden.

Natrum nitricum. Nitras natricus. Nitrum cubicum. Salpeterſaures Natrum. Kubiſcher Salpeter.

Das ſalpeterſ. Natrum findet ſich in der größten Menge ſchon gebildet in der Natur; ſo nimmt es in dem peruaniſchen Diſtrikte Atacama ein Lager von 25 Meilen ein. Zum Arzneigebrauch wird es unmittelbar aus ſeinen Beſtandtheilen dargeſtellt, indem man eine Auflöſung des kohlenſ. Natrums mit verdünnter Salpeterſ. ſättigt und die neutrale Lauge an einem mäßig warmen Ort der freiwilligen Verdunſtung überläßt. Das ſalpeterſ. Natrum ſchießt nach einiger Zeit in großen regelmäßigen Kryſtallen daraus an, welche die Geſtalt eines verſchobenen Vierecks haben. Sein Geſchmack iſt dem Salpeter ähnlich, aber weniger kühlend und reizend. An der Luft wird es feucht, ohne zu zerfließen, verhält ſich im Feuer dem Salpeter ähnlich, verpufft jedoch mit den brennbaren Körpern minder heftig, als dieſer, wobei es eine pomeranzengelbe Flamme verbreitet. Das ſalpeterſ. Natrum löſt ſich in 2 Th. kaltem, leichter in kochendem Waſſer auf; aus letzterer Auflöſung ſcheidet es ſich während des Abkühlens der Auflöſung in Kryſtallen aus. Hierbei bildet das Salz zum Theil an den Seitenwänden des Gefäßes eine Salzrinde, welche bald ſo ſehr zunimmt, daß ſie den Rand des Gefäßes erreicht, wo dann die noch nicht erſtarrte Lauge capillariſch aufgezogen wird und aus dem Gefäße ausfließt, was jedoch durch Beſtreichen der Seitenwände und des Randes mit Fett verhindert werden kann. Das ſalpeterſaure Natrum läßt ſich auch durch Zerlegung der ſalpeterſauren Kalkerde mittelſt kohlenſ. oder ſchwefelſ. Natrums erhalten.

Calcaria nitrica. Nitras calcicus. Salpeterſaure Kalkerde. Kalkſalpeter.

Der Kalkſalpeter erzeugt ſich in den Salpeterplantagen, ſo wie an alten Mauern und iſt in einigen Quellwaſſern enthalten. Durch Sättigung der verdünnten Salpeterſ. mit kohlenſ. Kalkerde kann er künſtlich dargeſtellt werden. Er kryſtalliſirt nur ſchwierig in 6ſeitigen Säulen, zerfließt äußerſt ſchnell an der Luft, iſt in Waſſer und Alkohol leicht löslich, wird beim Glühen zuerſt in ſalpetrigſ. Kalk, dann in eine Verbindung von Kalkerde mit Salpetergas, endlich in eine Verbindung von Kalkerde mit oxydirtem Stickgas zerſetzt. Letztere iſt ſchon längſt als Balduiniſcher Phosphor bekannt, den man, ohne ſeine eigentliche Natur zu kennen, durch gelindes Glühen der ſalpeterſauren Kalkerde darſtellte. Derſelbe beſitzt die Eigenſchaft im Finſtern zu leuchten, büßt ſolche jedoch in Berührung mit der Luft ein, kann aber in verſchloſſenen Glasröhren

unverändert aufbewahrt werden. In ſtarker Glühhitze wird die ſalpeterſaure Kalkerde ganz zerſetzt, ſo daß nur ätzende Kalkerde zurückbleibt.

Baryta nitrica. Nitras baryticus. Salpeterſaure Baryterde. Barytſalpeter.

Man bereitet den ſalpeterſ. Baryt, der nicht als Arzneimittel, wohl aber als Reagens und zur Darſtellung der reinen Baryterde angewendet wird, entweder durch Zerſetzung des kohlenſauren Baryts oder des Schwefelbaryums mit Salpeterſäure. Im erſten Fall löſt man kohlenſaure Baryterde in verdünnter Salpeterſäure bis zur Sättigung auf, im zweiten ſetzt man zu einer heißbereiteten Auflöſung des Schwefelbaryums ſo lange verdünnte Salpeterſäure, als ſich noch Schwefel ausſcheidet, und bis die Flüſſigkeit Lakmuspapier zu röthen anfängt. Aus der filtrirten neutralen Lauge kryſtalliſirt, nach vorherigem Verdunſten derſelben bis zum Kryſtalliſationspunkt, die ſalpeterſaure Baryterde in der Kälte heraus. Die Kryſtalle derſelben ſind regelmäßige Octaeder, zuweilen auch nur glänzende Blätter, die ſich in 12 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Waſſer, aber nicht in Alkohol auflöſen, an der Luft beſtändig bleiben, einen ſcharfen, bitter herben Geſchmack beſitzen, und gleich den andern auflöslichen Barytſalzen innerlich giftig wirken. In der Hitze zerfällt die ſalpeterſaure Baryterde unter heftigem Verkniſtern ganz in Pulver, wird aber in der Glühhitze zerſetzt, ſo daß reine Baryterde als Rückſtand bleibt.

Argentum nitricum. Nitras argenticus. Salpeterſaures Silberoxyd. Silberſalpeter.

Die Salpeterſäure greift das Silber mit großer Heftigkeit an; iſt daſſelbe fein zertheilt, und die Säure mäßig concentrirt, ſo erfolgt die Auflöſung ſchon bei gewöhnlicher Temperatur ſehr lebhaft, iſt aber das Silber nicht ſehr dünn zertheilt, ſo muß ſtärkere Säure genommen und die Einwirkung derſelben durch Wärme unterſtützt werden. Am beſten iſt es zu dieſer Auflöſung das aus dem Chlorſilber (S. Argentum) reduzirte Silber anzuwenden, und nur in Ermanglung deſſelben kann man ſich des ausgeprägten Silbers (Thaler und Guldenſtücke) bedienen, das lamellirt und zerſchnitten werden muß. Ein Theil des Silbers wird mit 2 Theilen mäßig ſtarker Salpeterſäure von etwa 1,20 ſp. G. übergoſſen, und die Einwirkung durch gelinde Wärme unterſtützt. Es entwickeln ſich hierbei viele rothe Dämpfe von ſalpetriger Säure, indem ein Theil der Salpeterſäure, ſeinen Sauerſtoff an das Silber abſetzend, ſich zu Salpetergas reduzirt, das nun aus der umgebenden atmoſphäriſchen Luft wieder ſo viel Sauerſtoff aufnimmt, als nöthig iſt, in ſalpetrigſauren Dunſt überzugehen. Das in Oxyd verwandelte Silber wird nun von der übrigen Salpeterſäure zu ſalpeterſaurem Silberoxyd aufgelöſt. Erfolgt zuletzt die Auflöſung des Silbers nur noch langſam, ſo iſt die Hitze bis zum Sieden der Flüſſig-

keit zu verſtärken und ſo lange zu unterhalten, als ſich noch Salpetergas entwickelt. Bleibt dann noch etwas Silber unaufgelöſt, ſo wird die Auflöſung abgegoſſen, und das rückſtändige Silber noch mit ſo viel Salpeterſäure, als zur Auflöſung erforderlich iſt, behandelt, oder man hebt daſſelbe zu einer neuen ähnlichen Arbeit auf. Die Auflöſung erſcheint, war das Silber rein, ganz farblos; enthielt es aber Kupfer, dann beſitzt ſie eine mehr oder weniger blaugrüne Farbe. Beim gelinden Verdunſten in einer gläſernen oder porcellanenen Schale bis zum Kryſtalliſationspunkt, ſcheidet ſich daraus beim Erkalten das ſalpeterſaure Silberoxyd in weißen tafelförmigen Kryſtallen aus, und dieſe Kryſtalle werden bis zuletzt aus der Auflöſung erhalten. Iſt aber die Auflöſung kupferhaltig, ſo ſind nur die im erſten Anſchuß erhaltenen Kryſtalle reiner Silberſalpeter, die folgenden Anſchüſſe aber mit Kupferſalpeter vermengt. Man bringt in dieſem Fall die unreine Silberauflöſung zur völligen Trockne, erhitzt hierauf die trockne Salzmaſſe bei mäßiger Hitze in einem porcellanenen Gefäße oder auch in einer kleinen blanken eiſernen Pfanne bis zum Schmelzen, dieſes ſo lange fortſetzend, bis das Schäumen der Maſſe, ſo wie die Entwicklung ſalpeterſaurer Dämpfe nachgelaſſen hat, und dieſelbe ruhig fließt, auch eine herausgenommene Probe, in Waſſer aufgelöſt, dieſem keine Farbe mittheilt. Iſt die Maſſe erkaltet, ſo löſt man ſie in deſt. Waſſer auf, filtrirt die Auflöſung, ſetzt einige Tropfen Salpeterſ. zu und verdunſtet ſie zum Kryſtalliſationspunkt, wo dann beim Erkalten reiner Silberſalpeter kryſtalliſirt. Bei dem Schmelzen der kupferhaltigen Salzmaſſe zerſetzt ſich der Kupferſalpeter ſchon in einer Temperatur, bei welcher der Silberſalpeter noch unverändert bleibt, und die Zerſetzung des letztern fängt erſt dann an, wenn jene des Kupferſalzes bereits beendigt iſt, und die Hitze verſtärkt wird. Es hält indeſſen ſehr ſchwer, den Zeitpunkt, wo die Zerſetzung des Kupferſalpeters zu Ende iſt, und jene des Silberſalpeters anhebt, ſo vollſtändig zu treffen, daß ſich nicht auch ſchon etwas Silberſalpeter zerſetzt hat; wo ſich dann das Silber unter dem getrockneten ſchwarzen Kupferoxyde vorfinden wird. Eine kupferhaltige Silberauflöſung läßt ſich auch dadurch vom Kupfer befreien, daß man ſie mit kleinen Antheilen friſchgefälltem Silberoxyd nach und nach und ſo lange ſchüttelnd behandelt, bis ſie ganz klar und ungefärbt erſcheint, auch Blutlauge einen völlig weißen Niederſchlag darin hervorbringt. Wegen der näheren Verwandtſchaft des Silberoxyds zur Salpeterſäure ſcheidet daſſelbe das Kupferoxyd aus, indem es an deſſen Stelle tritt. Dieſe Methode iſt jedoch nach Mohr (Annal. d. Ph. III. S. 331) deshalb nicht recht praktiſch, weil man nicht im voraus wiſſen kann, wie viel Kupferoxyd in der Flüſſigkeit enthalten iſt, daher man entweder zu viel oder zu wenig Silberoxyd durch Ätzlauge aus einem Theil der Silberauflöſung ausfällen wird. Auch bringt die Ätzlauge, die nur ſehr ſelten ganz von Salzſäure frei iſt, Bildung von Hornſilber hervor, das Verluſt verurſacht. Eben ſo wenig iſt das von **Guibourt** (Journ. de chim. med. 1831 Sept. p. 537) angegebene Verfahren praktiſch, welches darin beſteht, die unreinen Silberkryſtalle in einen Trichter zu legen, deſſen Schnabel mit Glasſtücken verſtopft iſt, und ſie mit concentr.

Salpeterſäure zu befeuchten, wo die Kryſtalle ſofort weiß werden und jetzt wieder aufgelöſt eine reine Auflöſung geben, indem, wenn man auch die zum Waſchen angewandte Säure wieder zum Auflöſen von neuen Silber verwendet, ein Verluſt an Silber ſtets ſtatt finden wird. — Das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Silber iſt völlig neutral, das nicht wie die meiſten kryſtalliſirten Metallſalze die Farbe des Lakmus verändert, an der Luft trocken bleibt, am Lichte ſchwarz wird, ſich leicht und ohne Rückſtand in Waſſer auflöſt, und bei mittlerer Temperatur nur die gleiche Menge davon erfordert. Auch Alkohol und Äther löſen es auf; aus ſeiner Auflöſung in Alkohol fällt es aber, ſo wie dieſelbe erkaltet, größtentheils wieder heraus. Der Silberſalpeter hat eine ätzende Schärfe, in verdünnter Auflöſung einen herben Geſchmack; er ertheilt nicht nur den thieriſchen Stoffen, ſondern auch den vegetabiliſchen, ſelbſt dem Marmor, dem Achat ꝛc. unter Einfluß des Lichts eine ſchwarze Farbe. Setzt man zu einer ganz reinen wäſſerigen Auflöſung von arabiſchem Gummi einige Tropfen ſalpeterſaure Silberauflöſung, ſo nimmt die Flüſſigkeit nach einiger Zeit eine ſchöne rothe Farbe an, was augenblicklich erfolgt, wenn man das Gefäß den Sonnenſtrahlen ausſetzt. Dieſe Flüſſigkeit erſcheint ſchmutzig grün im zurückgeworfenen, ſchön r o t h dagegen im durchgelaſſenen Lichte. Wiederholt man denſelben Verſuch mit Zuckerwaſſer anſtatt mit Gummiwaſſer, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit nicht und läßt ein ſchwärzliches Pulver (metalliſches Silber) fallen. Wird aber Zucker und Silberſalpeter in feinem Pulver unter einander gemengt, ſo ſieht man das erſt trockne Gemenge bald ſich feuchten und mehr oder minder ſchnell eine rothe Farbe annehmen, je nachdem es von verbreitetem oder direktem Lichte getroffen wird. Die durch den Silberſalpeter auf der Haut entſtandenen ſchwarzen Flecken laſſen ſich durch Waſchen mit einer concentrirten Auflöſung von Kochſalz und, ſo wie ſie eine weißliche Farbe angenommen haben, mit Waſſer, welches das Sechstheil ſeines Gewichts Ammoniak enthält, entfernen. In der Glühhitze verpufft der Silberſalpeter mit brennbaren Stoffen gleich den andern ſalpeterſauren Salzen. Eine kleine Menge deſſelben, mit etwas wenig Phosphor vermengt, gibt, auf dem Ambos mit einem Hammer geſchlagen, einen außerordentlich heftigen Knall. Die Auflöſung des Silberſalpeters wird durch Waſſerſtoffgas, Kupfer und andere einfache Stoffe, die dem Sauerſtoff näher verwandt ſind als das Silber, metalliſch gefällt. Wird Phosphor in eine ſehr verdünnte Auflöſung des Salzes hineingelegt, ſo bekleidet er ſich bald mit metalliſchem Silber, der Phosphor löſt ſich auf und läßt endlich die hohle Rinde vom Silber zurück. Die Auflöſung dieſes Salzes wirkt ſehr fäulnißwidrig; thieriſche Stoffe, darein gelegt, bleiben unverändert. Waſſer wird durch Zuſatz von $\frac{1}{1200}$ gegen das Verderben geſchützt und kann wieder trinkbar gemacht werden, wenn man das Silberſalz durch ein paar Tropfen Kochſalzauflöſung als Hornſilber ausfällt. Die Silberauflöſung iſt das empfindlichſte Reagens auf Salzſäure, ſo wie auf alle auflöslichen Chlormetalle, indem dadurch ſowohl die Salzſäure, als die übrigen Chlorverbindungen zerſetzt und Chlorſilber niedergeſchlagen wird. $\frac{1}{1024000}$ Theil Kochſalz wird in ſeiner Auflöſung noch

durch einen ſogleich erſcheinenden Schiller angezeigt. Die Zerſetzung des Kochſalzes mit Silberſalpeter erfolgt mittelſt doppelter Wahlverwandtſchaft, indem der Sauerſtoff des Silberoxyds und die Salpeterſäure ſich mit dem Natrium des Kochſalzes zu ſalpeterſaurem Natrum verbinden, das Chlor aber, mit dem Silber in Verbindung tretend, ſich als Chlorſilber ausſcheidet. Bei der freien Salzſäure iſt aber der Vorgang dieſer, daß der Sauerſtoff des Silbers mit dem Waſſerſtoff der Säure zu Waſſer zuſammentritt und das nun freigewordene Chlor von dem Silber aufgenommen wird. Orfila (Jour. d. chim. méd. 1832 p. 213) bemerkt als eine Beſonderheit, daß, während die arſenigſauren Salze das ſalpeterſ. Silberoxyd gelb (als arſenigſ. Silberoxyd) fällen, dagegen die arſenige Säure das ſalpeterſ. Silberoxyd weiß niederſchlägt. Dieſer Niederſchlag iſt nicht ſehr reichlich, wie viel man auch arſenige Säure anwenden mag. Auf glühenden Kohlen verbreitet er einen Knoblauchgeruch, ſchwärzt ſich in ſiedendem Waſſer und tritt dabei arſenige Säure an das Waſſer ab, während der unaufgelöſte Rückſtand Silber zu ſeyn ſcheint. Die Schwefelſäure iſt dem Silberoxyd näher verwandt, als die Salpeterſäure; daher entſteht, wenn jene oder die Auflöſungen ihrer Salze zu der Silberſalpeterlöſung kommen, ſchwefelſaures Silberoxyd, das dann wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit, größtentheils niederfällt.

Der Silberſalpeter muß, ſorgfältig gegen den Zutritt der Luft geſchützt, in ſchwarz angeſtrichenen Gläſern aufbewahrt werden. Er beſteht aus gleichen Atomen Säure und Oxyd ohne Kryſtallwaſſer. Aus ſeiner Auflöſung fällen die fixen Alkalien und alkaliſche Erden ein braunes Oxyd, das Ammoniak aber Knallſilber. Die Silberſalpeterauflöſung wird durch Kochen mit metalliſchem fein zertheilten Silber gelblich, unkryſtalliſirbar, erhält die Eigenſchaft, Lakmusaufguß blau zu färben, die ſchwefelſaure Indigoauflöſung zu entfärben, beim Zuſatz von Ammoniak metalliſches Silber fallen zu laſſen, das kochende Waſſer, worein einige Tropfen derſelben fallen, anfangs gelb, ſpäter roth, endlich ſchwarz zu färben. Das ſalpeterſaure Silberoxyd iſt jetzt in dieſer Auflöſung in ſalpetrigſaures Silberoxyd verwandelt worden.

Das ſalpeterſaure Silberoxyd wird im geſchmolzenen Zuſtande und in Stängelchen geformt als äußerliches Heilmittel angewendet; es führt dann den Namen Höllenſtein oder geſchmolzenes ſalpeterſ. Silberoxyd (Lapis infernalis. Argentum nitricum fusum). Der kryſtalliſirte Silberſalpeter oder das durch Abdampfen der reinen geſättigten Silberauflöſung zur Trockne erhaltene Salz wird bei gelindem Kohlenfeuer geſchmolzen und ſo lange im Fluß erhalten, bis alles den Silberkryſtallen anhängende Waſſer verdunſtet iſt und die Maſſe ruhig fließt. Sobald dieſer ruhige Fluß eintritt, wird ſie ſogleich vom Feuer entfernt und in die mit etwas Öl beſtrichene Höllenſteinform ausgegoſſen; die Stengelchen werden dann nach dem Erkalten herausgenommen und in einem verſtopften Glas an einem dunkeln Ort aufbewahrt. Das Schmelzen des Silberſalzes wird am beſten in einer Porcellanſchale vorgenommen, die unten in einer kupfernen Pfanne feſtſitzt und oben mit Draht an den Stiel der Pfanne befeſtiget iſt, oder auch in einem blanken eiſernen

Gefäße, nur darf im letztern Fall die Auflöſung keine freie Säure enthalten. Das Schmelzen in einem ſilbernen Tiegel iſt nicht zu empfehlen, da der Tiegel angegriffen wird und der Höllenſtein ſtets grau ausfällt. Das Schmelzen des Salzes erfolgt unter ſtarkem Aufſchäumen, welches durch fleißiges Umrühren mittelſt eines Glasſtäbchens oder thönernen Pfeifenſtiels gemäßiget werden kann. Enthält aber die Auflöſung noch freie Salpeterſäure, ſo entſtehen viele ſalpeterſaure Dämpfe, und das Schmelzen, welches auch hier bis zum ruhigen Fluß der Salzmaſſe fortzuſetzen iſt, muß im Freien vorgenommen werden, damit die ſalpeterſ. Dämpfe dem Arbeiter weniger beſchwerlich fallen. Übrigens iſt das Schmelzen nicht zu lange fortzuſetzen; ſonſt zerſetzt ſich auch das Silberſalz und es entſtehen wieder ſalpeterſ. Dämpfe. Hat ſich ſchon Silber in Geſtalt ſchwarzer Blättchen ausgeſchieden, ſo kann es durch etwas zugeſetzte Salpeterſäure wieder aufgelöſt und in die ſchmelzende Maſſe gebracht werden. Auf der andern Seite iſt jedoch auch das Schmelzen nicht zu früh zu unterbrechen; denn ſonſt hat der Höllenſtein nicht den gehörigen Zuſammenhang und wird an der Luft leicht feucht, auch ohne daß er Kupferſalpeter enthält. Etwas wenig Salpeter, dem ſchmelzenden Silberſalz zugeſetzt, macht den Höllenſtein ſehr hart und faſt klingend; auch iſt dann ſein Anſehen mehr dem Ätzſtein (Lapis causticus) ähnlich. Zur Darſtellung eines guten Höllenſteins ſind reine Materialien erforderlich. Kupferhaltiges Silber gibt einen Höllenſtein von dunkler Farbe, der an der Luft feucht wird und dem damit digerirten Ätzammoniak eine blaue Farbe mittheilt. Iſt die Salpeterſäure mit Salz- oder Schwefelſäure verunreiniget, ſo geht in den Höllenſtein auch Chlorſilber und ſchwefelſaures Silberoxyd ein, die beide beim Auflöſen deſſelben in dem 3fachen Gewichte Waſſers zurückbleiben. Der gut bereitete Höllenſtein hat eine weiße oder weißgraue Farbe, einen mäßig feſten Zuſammenhang und zeigt auf dem friſchen Bruche ein vollkommen kryſtalliniſch ſternförmig-ſtrahliges Gefüge. Eine ſchwarze Farbe deutet auf Kupfergehalt; es kann dieſelbe aber auch von organiſchen Stoffen herrühren, und ſelbſt der weiße Höllenſtein nimmt, dem Lichte ausgeſetzt, eine dunkle Farbe an. Bildet der Höllenſtein nicht egal ausgefloſſene, ſondern hohle Stängelchen, ſo iſt er zu lange geſchmolzen und Silber reduzirt worden, welches das gleichförmige Einfließen in die Form verhindert hat. Öfters rührt dieſer Fehler jedoch auch daher, daß das geſchmolzene Silberſalz zu wenig erhitzt und der Model zu kalt iſt, wo dann der Lapis beim Eingießen ſogleich erſtarrt und jene unvollkommene und hohle Stängelchen bildet. Auch kann der Höllenſtein Silberoxyd beigemengt enthalten, ebenfalls von zu langem Schmelzen herrührend; er iſt dann dunkler gefärbt und beim Auflöſen deſſelben im Waſſer bleibt das Oxyd als ein braunes Pulver im Rückſtande. Endlich kann auch die eiſerne Form dazu beitragen, daß die Stängelchen auf der Oberfläche eine dunkle Farbe erhalten. Die Verfälſchung des Höllenſteins mit Salpeter iſt an dem glanzloſen Bruch eines ſolchen Höllenſteins zu entdecken; wird er bis zur Zerſetzung geglüht, ſo bleibt nebſt dem Silber auch Kali oder unzerſetzter Salpeter zurück, und eine Auflöſung deſſelben, mit Salzſäure zu Hornſilber niedergeſchla-

gen, gibt vom letztern abfiltrirt und zur Trockne verdunſtet, den beigemiſchten Salpeter als Rückſtand zu erkennen.

Die Auflöſung des Höllenſteins dient zum Schwarzfärben der Haare und zum Zeichnen der Leinwand, ſo wie zur Bereitung einer unauslöſchlichen Tinte, die allen Reagentien mit Ausnahme des Queckſilberſublimats widerſteht. Iſt ſie zum Zeichnen der Leinwand beſtimmt, ſo wird ſie mit Gummiwaſſer etwas verdickt und mit einem willkührlichen Pigmente gefärbt. Die zu bezeichnende Stelle der Leinwand u. dgl. wird mit einer durch Gummi verdickten Natrum- oder noch beſſer Barytſchwefelleber-Löſung beſtrichen, nach dem Trocknen geglättet, beſchrieben, die Züge durch einen Tag dem Sonnenlichte ausgeſetzt, dann gewaſchen; ſie erſcheinen ſchwarz und verlöſchen durch kein Waſchen. Iſt die Flüſſigkeit ſauer und das Gummiwaſſer nicht alkaliſch, ſo wird leicht der Stoff angegriffen und zerfreſſen. Die Vorſchrift zu der unauslöſchlichen Tinte iſt folgende: Man miſche 1 Loth Silberauflöſung, 1 Loth ſalpeterſaure Eiſenauflöſung, ½ Loth blauſaure Ammoniakauflöſung, 1 Loth Galläpfeltinktur, löſe in dieſer Miſchung etwas arabiſches Gummi auf und färbe ſie mit Tuſche ſchwarz. Wird der Höllenſtein zwiſchen Leinſamen aufbewahrt, ſo zeigt letzterer ungemein ſchöne Farben, wobei die Samen mit ſaurem ſalpeterſ. Silber, Silberoxyd und metall. Silber durchdrungen ſind. (Buchn. Repert. XXXIII. S. 456).

Bismuthum nitricum. Nitras bismuthicus. Salpeterſaures Wismuthoxyd.

Das ſalpeterſaure Wismuthoxyd wird zwar nicht als Arzneimittel angewendet; es dient aber zur Darſtellung des Wismuthweißes, eines ſchon längſt in den Arzneiſchatz aufgenommenen Präparats, welches baſiſches ſalpeterſaures Wismuthoxyd iſt.

Das neutrale ſalpeterſaure Wismuthoxyd bildet ſich durch Auflöſen des metalliſchen Wismuths in Salpeterſäure, welche letztere man aber nur in mäßig concentrirter Form anwenden muß, da, wenn die Säure concentrirt iſt, die Erhitzung ſich leicht bis zur Entzündung des Metalls ſteigern kann. Duflos hat zur Darſtellung des ſalpeterſauren Wismuths folgende Vorſchrift gegeben: 2 Unzen Wismuth in erbſengroßen Stücken ſollen mit 8 Unzen reiner Salpeterſäure von 1,22 ſp. G. bis zur ſparſam werdenden Gasentwickelung in Berührung ſtehen bleiben, dann die Flüſſigkeit von dem Unaufgelöſten abgegoſſen, in einer Porcellanſchale über der Alkohollampe bis auf ⅓ verdampft und zum Kryſtalliſiren hingeſtellt werden. Die nach einiger Zeit gebildeten Kryſtalle ſind von der Flüſſigkeit zu trennen und zwiſchen weißem Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Gewöhnlich bereitet man die Wismuthauflöſung auf die Weiſe, daß man in verdünnte Salpeterſäure nach und nach gröblich zerſtoßenes Wismuth einträgt, ſo daß nicht früher eine neue Quantität hinzugefügt wird, bis der vorige Antheil aufgelöſt iſt. Löſt ſich die letzte Quantität Wismuth nicht mehr auf, oder bildet ſich in

der Auflöſung ein graues Pulver, ſo iſt die Auflöſung ſofort von dem ungelöſt gebliebenen Rückſtand abzugieſſen, indem bei längerer Berührung damit ſich ſonſt aus derſelben ein Antheil Salz im baſiſchen Zuſtande ausſcheiden würde.

Die Oxydation des Wismuths erfolgt hierbei auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure, von welcher ſo viel zerſetzt wird, als zur Bildung des Oxyds erforderlich iſt. Der zerſetzte Antheil derſelben entweicht als Salpetergas, das an der Luft rothe ſalpetrigſaure Dämpfe bildet; das entſtandene Oxyd aber wird von der übrigen Säure aufgelöſt, mit welcher es das neutrale ſalpeterſaure Wismuthſalz zuſammenſetzt. Da aber das Wismuthoxyd eine große Neigung beſitzt mit der Salpeterſ. ein baſiſches Salz zu bilden, ſo entſteht dieſes jedesmal, wenn die Einwirkung der Säure zu heftig erfolgt, oder die neutrale Flüſſigkeit mit metalliſchem Wismuth in Berührung bleibt. Es iſt daher zweckmäßig, das Metall nur in kleinen Portionen der Säure zuzuſetzen und letztere nicht zu concentrirt anzuwenden. Es kann zwar auch die Einwirkung der Säure auf das Metall zuletzt durch Wärme unterſtützt und ſelbige bis zum Sieden der Flüſſigkeit verſtärkt werden; iſt aber die Wismuthauflöſung zur Darſtellung des officinellen Wismuthweiß beſtimmt, ſo darf bei der Auflöſung des Wismuths keine künſtliche Wärme mitwirken, indem ſonſt genanntes Präparat andere Eigenſchaften erhalten würde.

Das neutrale ſalpeterſaure Wismuthoxyd bildet 4ſeitige farbloſe Prismen, ſchmeckt ſehr zuſammenziehend ſcharf, röthet Lakmus und zerfällt, mit Waſſer in Berührung kommend, in ein ſaures auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Salz. Mittelſt der geſättigten Wismuthauflöſung auf Papier gebrachte Schriftzüge, die beim Trocknen verſchwinden, kommen mit weißer Farbe hervor, wenn das Papier ins Waſſer getaucht wird, indem das baſiſche Salz entſteht, welches eine weißere Farbe hat als das Papier.

Das **Wismuthweiß**, das **baſiſche ſalpeterſaure Wismuthoxyd** (**Bismuthum nitricum praecipitatum, Magisterium bismuthi**) wird aus der auf obige Weiſe ohne Einwirkung äußerer Wärme dargeſtellten Wismuthauflöſung gewonnen. Dieſe iſt zu dieſem Zweck zuerſt mit der Hälfte ihres Gewichts Waſſers zu verdünnen, von dem Bodenſatz hell abzugießen oder, wenn ſie trübe erſcheint, durch Fließpapier zu filtriren. Hierauf ſchüttet man in einen geräumigen Kolben 30 Mal ſo viel kaltes deſt. W., als die Wismuthauflöſung am Gewicht beträgt, und gießt dann dieſe Auflöſung allmählich und unter fleißigem Umrühren in jene Quantität Waſſer, wo alsbald das baſiſche Salz ſich als ein zartes Pulver ausſcheidet, das ſchnell zu Boden fällt. Daſſelbe iſt nun möglichſt ſchnell von der Flüſſigkeit zu trennen, auf ein Filter zu bringen, einigemal mit kaltem Waſſer auszuwaſchen und nach Abtropfen der anhängenden Flüſſigkeit, auf Druckpapier ausgebreitet, an einem warmen und dunkeln Ort zu trocknen. Iſt das Präparat von aller Feuchtigkeit befreit, ſo muß es in einem vor dem Licht geſchützten Gefäß aufbewahrt werden.

Nach Duflos läßt ſich dieſes Präparat auch leicht aus dem kryſtalliſirten ſalpeterſauren Wismuthoxyd darſtellen, wenn man letzteres im fein zerriebenen Zuſtande in einer Schale mit 20 bis 24 Theilen heißem deſt. Waſſer übergießt und den entſtehenden Niederſchlag, wie angegeben, weiter behandelt. Das Wismuthweiß darf nicht lange mit der ſauren Flüſſigkeit in Berührung bleiben; denn ſonſt bildet ſich ein kryſtalliniſches körniges oder nadelförmiges Salz, welches das Wismuthweiß verunreinigt, ſo daß es unbrauchbar wird. Das gut bereitete Wismuthpräparat ſtellt ein zartes, blendendweißes Pulver dar, das ohnerachtet einer gewiſſen Lockerheit doch eine bedeutende Schwere beſitzt. Unter dem Vergrößerungsglas erſcheint es als aus lauter ſeidenglänzenden Blättchen oder Schuppen beſtehend. Es iſt geſchmacklos, brauſt nicht mit Säuren und iſt in Salpeterſäure vollkommen auflöslich. Das damit geſchüttelte Waſſer darf Lakmus nicht röthen; letzteres wird aber vom Wismuthweiß geröthet. Behandelt man das Präparat mit kochendem W., ſo wird erſteres zum Theil zerſetzt und das W. röthet dann das Lakmus. Am Sonnenlichte, ſo wie von brennbaren Dünſten, läuft es grauſchwärzlich an, da aber das Wismuth ſtets etwas Silber enthält, welches mit in die Wismuthpräparate übergeht, ſo ſcheint es, daß dieſe Färbung wohl nur auf Rechnung des Silbergehaltes zu ſetzen ſey und dem ganz reinen Präparate nicht zukommen dürfte. In der Hitze entbindet ſich aus dem Wismuthweiß ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas, reines gelbes Oxyd zurücklaſſend, das bei ſtärkerem Feuer zu einem braungelben Glaſe fließt. Es beſteht aus 4 At. Oxyd und 1 At. Säure. Das baſiſch ſalpeterſaure Wismuthoxyd gehört zu denjenigen (iſomeriſchen) Stoffen, die, auf verſchiedene Weiſe bereitet, verſchiedene Eigenſchaften zeigen. Das Wismuthweiß, welches aus der in der Kälte bereiteten Wismuthauflöſung niedergeſchlagen worden, iſt in vielem Waſſer auflöslich, ſo daß, wenn zu viel Waſſer vorhanden war, gar kein oder doch nur ein geringer Niederſchlag erſcheint. Dagegen aber iſt es im Waſſer völlig unauflöslich, wenn die Auflöſung des Wismuths mit Hülfe der Wärme geſchehen, und zur Bereitung des Präparats verwendet worden iſt, da in dieſem Fall noch ſo viel zugeſetztes Waſſer den Niederſchlag nicht zum Verſchwinden bringt. Die Flüſſigkeit, welche über dem Niederſchlag ſteht und ſaures ſalpeterſaures Wismuthoxyd aufgelöſt hält, läßt auf Zuſatz von kohlenſaurer Kaliauflöſung Wismuthoxyd fallen, das aber dem Wismuthweiß nicht beigemengt werden darf. Eine Verunreinigung des Wismuthweißes mit andern Metalloxyden kann nicht ſtatt finden; denn wenn auch das Wismuthmetall mit andern Metallen vermengt iſt, ſo bleiben dieſe doch in der ſauren Flüſſigkeit als ſalpeterſaure Salze zurück. Iſt es abſichtlich mit kohlenſaurem Wismuthoxyd oder andern kohlenſauren Salzen verfälſcht worden, ſo entſtehet beim Übergießen mit Salpeterſäure ein mehr oder weniger ſtarkes Aufbrauſen, und in der Auflöſung laſſen ſich durch die geeigneten Reagentien die verſchiedenen Subſtanzen erkennen. Entſteht beim Übergießen des Wismuthweißes mit Waſſer und beim Erhitzen des Gemenges ein Kleiſter, ſo war es mit Stärkmehl vermengt. Übrigens darf die Auflöſung des Wismuthweißes in verdünnter Salpeterſäure

weder durch Silberſalpeterauflöſung, noch durch zugetröpfelte Schwefelſäure getrübt oder gefällt werden, ſonſt iſt es mit Chlorwismuth oder Bleioxyd verunreinigt. Das Chlorwismuth, welches durch Kochſalz aus der ſalpeterſauren Wismuthauflöſung niedergeſchlagen werden kann, dient wegen ſeiner weißen Farbe wohl als Schminkmittel, darf aber nicht ſtatt des Wismuthweißes als Arzneimittel angewendet werden.

Hydrargyrum nitricum. Nitras hydrargyricus. Salpeterſaures Queckſilber.

Das vorzüglichſte Auflöſungsmittel des Queckſilbers iſt die Salpeterſäure; ſie greift es, wenn ſie nicht zu ſehr verdünnt iſt, ſchnell und ſtark, ſchon bei gewöhnlicher Temperatur an, und löſt mehr davon auf, als ſie ſelber wiegt, am meiſten, wenn ſie nur wenig Waſſer enthält. Je nach der dabei ſtattfindenden Temperaturerhöhung, dem Mengenverhältniß von Säure und Metall, ſo wie der Dauer der Zeit ihrer Einwirkung bildet ſich ſalpeterſaures Oxydul- oder Oxydſalz, welche Salze entweder neutral ſind, oder einen Überſchuß der Säure oder der Baſe enthalten.

Das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul, der Queckſilberſalpeter (Hydrargyrum nitricum oxydulatum. Mercurius nitrosus) entſteht, wenn reines metalliſches Queckſilber in einem Überſchuß von kalter verdünnter Salpeterſäure aufgelöſt wird. Man übergieße 20 Th. Queckſilber in einem weiten Glasgefäß mit ganz flachem Boden (in welchen Gefäßen die Auflöſung ſehr ſchnell erfolgt) mit einer Miſchung aus 9 Th. concentrirter Salpeterſäure und 27 Th. deſtill. Waſſer, laſſe das Gefäß mit einer Glasſcheibe bedeckt, an einem kühlen Orte ſo lange ſtehen, bis alles Queckſilber verſchwunden, oder bis eine beträchtliche Quantität Salz angeſchoſſen iſt, welches ſchon nach einigen Tagen der Fall ſeyn wird. So wie keine Vermehrung der Kryſtalle mehr zu bemerken iſt, ſind ſolche herauszunehmen, auf Fließpapier zu trocknen und an einem dunklen Ort aufzubewahren. In der über den Kryſtallen ſtehenden Flüſſigkeit iſt ſaures Oxydulſalz, wohl auch etwas Oxydſalz, aufgelöſt enthalten. Bei dieſer Einwirkung der Salpeterſäure auf das Queckſilber erfolgt die Oxydation des letztern nur allmählich auf Koſten des Sauerſtoffs der Säure, daher ſich das Salpetergas auch nur langſam entbindet und das Queckſilber ſich nur zu Oxydul oxydirt. Das kryſtalliſirte Salz iſt neutrales ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, aus 1 At. Oxydul, 1 At. Säure und 2 At. Waſſer beſtehend. In wenig Waſſer iſt es ohne Zerſetzung löslich; bei mehr Waſſer zerfällt es aber in ein ſaures auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Salz, welches letztere als ein weißes Pulver zurückbleibt. Das neutrale Salz wird in mit Salpeterſäure angeſäuertem Waſſer vollſtändig zu ſaurem Salz aufgelöſt. Der Alkohol ſcheint nur wenig davon aufzulöſen. Die Kryſtalle verwittern allmählich an der Luft, ſie bedecken ſich mit einem gelben Pulver und ein Theil der Säure entweicht. Das ſalpeterſ. Queckſilberoxydul hat eine ätzende Schärfe, ſeine verdünnte ſaure Auflöſung ſchmeckt

herb metalliſch und färbt die Haut, ſo wie andere thieriſche Subſtanzen, ſchwarz. Durch Zinnchlorür, ſo wie beim Erhitzen mit Zucker, wird die ſaure ſalpeterſ. Queckſilberoxydullöſung desoxydirt, und metalliſches Queckſilber ſcheidet ſich aus. Die Auflöſung iſt in allen Verhältniſſen mit Waſſer miſchbar und läßt auf hinreichenden Zuſatz von Kochſalzauflöſung oder Salzſäure alles Queckſilber als Calomel ausſcheiden, ſo daß keine Spur von Queckſilberoxydul aufgelöſt bleibt. Ätzende Alkalien und Kalkwaſſer ſchlagen daraus das Oxydul ſchwarz oder grünlich ſchwarz nieder, wobei jedoch manche Modifikationen ſtatt finden. Die Kryſtalle geben, mit Kochſalz zuſammengerieben, ein weißes Pulver, indem beide Salze ihre Beſtandtheile austauſchen, und Calomel gebildet wird.

Der officinelle **Liquor hydrargyri nitrici oxydulati** iſt eine Auflöſung des Oxydulſalzes in mit Salpeterſ. angeſäuertem Waſſer. Es werden zu deſſen Bereitung 8 Theile kryſtalliſirtes ſalpeterſ. Queckſilberoxydul mit 1 Th. Salpeterſ. von 1,20 ſp. G. in einer Schale zerrieben und ſo viel heißes deſt. W. zugeſetzt, daß eine Auflöſung von 1,00—1,110 entſteht. Die Auflöſung muß in einem verſchloſſenen Glas, deſſen Boden mit etwas Queckſilber bedeckt iſt, um die höhere Oxydation des Queckſilbers zu verhindern, aufbewahrt werden. Da indeſſen das metalliſche Queckſilber allmählich die freie Salpeterſ. zerſetzt, ſo werden ſich nach einiger Zeit Kryſtalle des neutralen Salzes aus der Flüſſigkeit abſcheiden. Der Liquor merc. Bellostii iſt mit dieſem Präparat ziemlich übereinſtimmend. Er wird erhalten, wenn man 1 Theil kryſtalliſirten Queckſilberſalpeter in 3 Th. deſt. W. auflöſt und die Auflöſung filtrirt. Doch wird auch unter dieſem Namen die mit einer Abkochung von adſtringirenden Pflanzen verſetzte Queckſilberauflöſung verſtanden.

Das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul und deſſen ſaure Auflöſung kann mit ſalpeterſaurem Queckſilber**oxyd** verunreinigt ſeyn, wenn entweder die angewandte Salpeterſäure zu concentrirt war, oder die Auflöſung in einer höheren Temperatur erfolgte. In dieſem Fall ſchlägt Kochſalzauflöſung nur das Oxydul als Calomel nieder, und die davon abfiltrirte Flüſſigkeit gibt, mit Ätzlauge oder Kalkwaſſer verſetzt, einen rothgelben Niederſchlag von Queckſilberoxydhydrat.

Wenn überſchüſſiges metalliſches Queckſilber mit verdünnter Salpeterſäure in niedriger Temperatur lange in Berührung bleibt, ſo entſteht zwar anfangs auch kryſtalliſirtes neutrales Oxydulſalz; bei längerer Einwirkung des Queckſilbers nehmen aber die Kryſtalle nach und nach eine andere Form an und verwandeln ſich in ein baſiſch ſalpeterſaures Oxydulſalz. Dieſes Salz bildet große farbloſe durchſichtige Säulen; es verhält ſich gegen Waſſer wie das neutrale Salz, zerfällt nemlich, wie dieſes, in eine ſaure auflösliche und eine andere baſiſche unauflösliche Verbindung, wird aber ebenfalls in ſalpeterſäurehaltigem Waſſer vollſtändig zu einem ſauren Salz aufgelöſt. Von dem neutralen Salz unterſcheidet es ſich dadurch, daß es nicht, wie jenes, beim Zuſammenreiben mit Kochſalz ein weißes Gemiſch, ſondern ein **grünliches** Pulver gibt, das aus Calomel und Oxydul beſteht. Aufgegoſſene

Kali- oder Ammoniakflüſſigkeit ſcheidet daraus ſchwarzes Oxydul ab. Es beſteht aus 3 At. Oxydul, 2 At. Säure und 3 At. Waſſer. Es gibt noch einige andere baſiſche Verbindungen der Salpeterſ. mit dem Oxydul, deren Beſtandtheilverhältniſſe jedoch nicht mit Beſtimmtheit erkannt ſind; ſo ſcheidet ſich eine dergleichen aus, wenn zu der ſauren Auflöſung des Oxydulſalzes nur wenig Ätzlauge geſetzt wird, indem erſt durch einen Überſchuß der letztern die Ausſcheidung des reinen Oxyduls erfolgt. Diejenige baſiſche Verbindung, welche ſich durch Behandlung des neutralen oder des kryſtalliſirten baſiſchen Salzes mit Waſſer bildet, iſt weiß, pulverförmig und nur in ſalpeterſaurem Waſſer auflöslich. Kochendes Waſſer verwandelt ſie in eine noch mehr baſiſche Verbindung, die eine gelbe Farbe beſitzt und den Namen Turpethum nitricum erhalten hat. Alle ſalpeterſauren Queckſilberoxydulſalze werden in der Hitze zerſetzt, das Oxydul nimmt aus der Salpeterſ. noch ein Verhältniß Sauerſtoff auf, verwandelt ſich dadurch in Oxyd, und die Säure entweicht als ſalpetrige Säure, zum Theil auch als Salpetergas, bis zuletzt das Oxyd ſelbſt in Sauerſtoffgas und Metall zerfällt.

Wird Salpeterſäure ſo lange mit Queckſilber gekocht, als noch eine Auflöſung erfolgt, ſo wird der erſte Antheil des Metalls auf Koſten der Säure oxydirt; es entweicht Salpetergas und es hat ſich ſalpeterſaures Queckſilberoxyd gebildet. Den Sauerſtoff für den 2ten Antheil des aufgelöſten Metalls gibt das Oxyd her; es entweicht kein Salpetergas und das ganze Salz iſt ſalpeterſaures Queckſilberoxydul. Nach Döbereiners Angabe (d. Handbuch d. ph. Chemie S. 659) enthält eine auf letztere Weiſe dargeſtellte Queckſilberauflöſung neben dem ſalpeterſauren Oxydulſalz auch noch ein baſiſches ſalpetrigſaures Queckſilberoxydulſalz aufgelöſt. Es reduzirt ſich nemlich beim längeren Erhitzen der Auflöſung mit überſchüſſigem Queckſilber die Salpeterſäure zum Theil zu ſalpetriger Säure, und das auf Koſten dieſes Theils der Säure gebildete Oxydul vereinigt ſich mit dem ſalpetrigſauren Queckſilberoxydul zu einem baſiſchen ſalpetrigſauren Salze; eine ſolche Queckſilberauflöſung eignet ſich daher nicht zur Darſtellung anderer Queckſilberpräparate, und Ätzammoniak ſchlägt daraus nebſt dem Oxydul auch metalliſches Queckſilber nieder. Meyer machte aber ſchon früher die Beobachtung (Schweigg. Journal für Ch. u. Ph. 1. B. S. 26), daß eine ſehr lange Zeit mit metalliſchem Queckſilber gekochte ſalpeterſaure Queckſilberauflöſung blos ſalpeterſaures Queckſilberoxydul und kein anderes Queckſilberſalz enthalte, weshalb auch ſehr verdünntes Ätzammoniak blos einen ſchwarzen Präcipitat daraus fällt und zugeſetzte Salzſäure alles Queckſilber als Calomel ausſcheidet, ſo daß in der überſtehenden Flüſſigkeit kein Queckſilber mehr enthalten iſt.

Der Liquor hydrarg. nitric. iſt eins der vorzüglichſten Reagentien auf Ammoniak, indem die von einer Subſtanz entwickelten Dämpfe, wenn ſie auch nur eine Spur von Ammoniak enthalten, beim Hineinleiten in dieſe Flüſſigkeit einen ſchwarzen oder grauen Niederſchlag darin erzeugen. Er iſt ferner nach Pfaff (Handb. d. analytiſchen Chemie. 1. B. S. 220) ein höchſt empfindliches Reagens auf Salzſäure und Chlormetalle, und macht bei einer

100,000fachen Verdünnung einer Auflöſung des Kochſalzes eine viel auffallendere Trübung, als das ſalpeterſaure Silberoxyd; indeß gewinnt letzteres bei größerer Verdünnung wieder den Vorzug, indem bei einer 1,000,000fachen Verdünnung der Kochſalzlöſung der Liq. hydrarg. nitr. gar keine Veränderung, die Silberauflöſung dagegen ein eben noch bemerkliches Opaliſiren bewirkt.

Ein aus Queckſilberoxydul, Salpeterſäure und Ammoniak beſtehendes Präparat iſt unter dem Namen Hahnemanns auflösliches Queckſilber (Mercurius solubilis Hahnemanni, Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum, Nitras ammoniacus cum oxydo hydrargyroso) als Arzneimittel aufgenommen worden. Es wurde von ſeinem Erfinder auf die Weiſe bereitet, daß er eine Auflöſung des in der Kälte bereiteten Queckſilberſalpeters mit Kalkwaſſer fällte und den Niederſchlag nach gehörigem Auswaſchen mit Waſſer in gelinder Wärme trocknete. Da der erhaltene Niederſchlag nach dem Trocknen nur eine ſchiefergraue Farbe und nicht, wie Hahnemann angegeben, eine ſchwarze Farbe beſitzt, ſo änderte er ſein Verfahren dahin ab (S. Crells chem. Annalen II. S. 22), daß er ſtatt des Kalkwaſſers Ammoniakflüſſigkeit zu nehmen vorſchrieb und davon zu der Queckſilberauflöſung unter beſtändigem Umrühren mit einem neuen Tabakspfeifenſtiel ſo lange zuſetzte, bis eine herausgenommene Probe von der obenaufſtehenden hellen Flüſſigkeit keine ſchwarze Trübung mehr von dem Ammoniak erfuhr. Die Ätzammoniakflüſſigkeit ſoll dazu aus 2 Pfund gebranntem Kalk mit Waſſer zum Brei abgelöſcht, und 1 Pfund Salmiak über dem Helm deſtillirt, und nur ein Pfund davon übergezogen werden. Mit Eſſigſäure überſättigt, dürfe ſie ſich mit Silberſalpeterlöſung nicht trüben; daher auch die Deſtillation nicht weiter fortzuſetzen ſei.

Dieſes Präparat hat eine Menge Verſuche und Vorſchriften veranlaßt, theils um es vortheilhafter zu bereiten, als nach der eben erwähnten Urvorſchrift Hahnemanns und theils, um es jederzeit in gleicher Beſchaffenheit zu erhalten; denn der Niederſchlag kann je nach dem Grad der Verdünnung und nach der Menge des Fällungsmittels, ſo wie nach der Temperatur beim Trocknen ꝛc., bald mehr, bald weniger grau gefärbt erſcheinen. Nimmt man ein beſtimmtes Gewicht ganz oxydfreies ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, löſt dieſes in einer beſtimmten Menge deſt. Waſſers auf, dem nur ſo viel Salpeterſäure zugeſetzt iſt, als zur vollkommenen Auflöſung des Salzes erfordert wird (wodurch man die Entſtehung eines zu großen Antheils ſalpeterſ. Ammoniaks verhütet, das auf den Niederſchlag zerſetzend einwirkt) und präcipitirt man mit einem beſtimmten Quantum Ätzammoniakflüſſigkeit von ſtets gleicher Stärke und gehörig verdünnt (wobei es zweckmäßig iſt, nur ſo viel davon zuzuſetzen, daß etwa ¼ des aufgelöſten Queckſilberſalzes unzerſetzt bleibt), ſo muß immer ein gleiches Präparat erhalten werden. Stolze hat folgende zweckmäßige Vorſchrift zur Darſtellung dieſes Präparats gegeben: 8 Theile regelmäßig kryſtalliſirtes Queckſilberoxydul übergieße man in fein geriebenem Zuſtande mit 1 Th. Salpeterſäure von 1,250 ſp. G. und 80 Th. ſiedenden deſt. Waſſers.

Waren ſämmtliche Materialien rein, ſo wird nach einigem Umſchütteln bald eine vollkommen klare Auflöſung entſtehen. Man läßt ſie erkalten und ſetzt ihr dann 4 Theile Ätzammoniakflüſſigkeit von 0,96 ſp. G. zu, die vorher mit 32 Unzen Waſſer verdünnt worden iſt, auf die Art, daß das Ammoniak nicht oben auf die Flüſſigkeit gebracht wird, ſondern unter den Flüſſigkeits-Spiegel tritt, welches am beſten durch eine weite Glasröhre, welche zugleich zum Umrühren dient, zu bewerkſtelligen iſt, und wodurch verhütet wird, daß an keinem Punkt der Flüſſigkeit Überſchuß von Ammoniak ſtatt findet, wodurch ſonſt ein grauer Niederſchlag entſteht. Der entſtandene Präcipitat wird von der überſtehenden Flüſſigkeit durch Abgieß.n getrennt, auf ein Filter gebracht, mehrmals mit reinem Waſſer ausgelaugt, vermittelſt Fließpapier von dem anhängenden Waſſer möglichſt befreit und bei gewöhnlicher Stubenwärme getrocknet. Das erhaltene Präparat iſt von ſammtſchwarzer Farbe; ſein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten Queckſilberſalzes. Aus der von dem ſchwarzen Niederſchlag abgegoſſenen Flüſſigkeit fällt ferner zugeſetztes Ammoniak ein Pulver von dunkelſchiefergrauer Farbe, das aber eine andere Zuſammenſetzung hat, als das Hahnemanniſche Präparat, daher mit dieſem nicht vermiſcht werden darf. Man ſcheidet daher, nachdem das Hahnemanniſche auflösliche Queckſilber aus der Flüſſigkeit ausgefällt worden iſt, das übrige Queckſilberoxydul durch Kalkwaſſer oder Ätzlauge daraus ab und verwendet es bei einer künftigen Arbeit.

Eine andere Vorſchrift hat Pleiſchel (Baumgartners Zeitſchr. für Phyſik B. III. S. 318) bekannt gemacht, die ebenfalls ein ſtets gleiches Präparat liefert. Man nimmt 2 Unzen Queckſilber, 4 Unzen reine Salpeterſ. von 1,670 ſp. G. und läßt beide bei niedriger Temperatur (am beſten im Keller) 8 Tage lang auf einander einwirken. Die entſtandenen Kryſtalle des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls werden mit kaltem deſt. W. abgeſpühlt und getrocknet; ſie betragen ungefähr 2 Unzen. Das Salz wird nun zu feinem Pulver zerrieben, in 50 Unzen deſt. W. aufgelöſt, welches mit 1 Drachme 40 Gran reiner verdünnter Salpeterſäure angeſäuert worden iſt, und ſollte die Solution nicht ganz hell ausfallen, ſo muß man ſie vor der Präcipitation filtriren. Die Präcipitation geſchieht mit 6 Drachmen Ätzammoniakflüſſigkeit von 0,970 ſpec. G. auf die oben beſchriebene Weiſe; der Niederſchlag wird mit warmem Waſſer von 30—40° C. ausgewaſchen, im Schatten getrocknet und in einem verſchloſſenen Glaſe im Dunkeln aufbewahrt. Er beträgt gewöhnlich 5¼ Drachmen. Beim Zugießen der Ammoniakflüſſigkeit zur Auflöſung der Queckſilberoxydulſalzauflöſung entzieht das Ammoniak dem Salz die Salpeterſäure, damit ſalpeterſaures Ammoniak bildend und das dadurch in Freiheit geſetzte Queckſilberoxydul, einen Theil des gebildeten Ammoniakſalzes aufnehmend, fällt damit verbunden als ſalpeterſaures Queckſilberoxydul-Ammoniak nieder. Enthält die Queckſilberauflöſung außer Oxydul auch Oxyd, ſo entſteht gleichzeitig ſalpeterſaures Queckſilberoxyd-Ammoniak, welches ſich als ein weißes Pulver vermengt mit dem ſchwarzen Doppelſalz ausſcheidet und dieſem eine graue Farbe ertheilt. Kommt das ſalpeterſaure Queckſilber-

oxydul=Ammoniak mit Ammoniakflüſſigkeit oder mit einer concentrirten Auflöſung von ſalpeterſaurem Ammoniak in Berührung, ſo wird das Oxydul in Oxyd und Metall zerlegt und dadurch das Präparat in ein ſchweres graues Pulver verwandelt, welches aus fein zertheiltem metalliſchen Queckſilber und ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd=Ammoniak beſteht. Dieſe Zerſetzung wird dadurch bewirkt, daß das ſalpeterſaure Queckſilberoxyd=Ammoniak ſich in einem Überſchuſſe von Ammoniak auflöſt, und daß das ſalpeterſ. Ammoniak eine größere Affinität zum Oxyd als zum Oxydul hat, weshalb letzteres beſtimmt wird, in Oxyd und Metall zu zerfallen. Man darf daher bei der Darſtellung des Hahnemanniſchen Präparats weder einen Überſchuß von Ammoniak anwenden, noch daſſelbe mit der Auflöſung des gebildeten ſalpeterſauren Ammoniaks lange in Berührung laſſen. Es müſſen ebenfalls aus dieſem Grunde beide Flüſſigkeiten, die Salzauflöſung und das Ammoniak, hinlänglich verdünnt ſeyn, damit dieſe Zerſetzung nicht herbeigeführt werde. Gießt man in eine Auflöſung des ſalpeterſauren Ammoniaks und ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls Ätzammoniakflüſſigkeit, ſo ſcheidet ſich metalliſches Queckſilber aus und aus der überſtehenden Flüſſigkeit fällt Ätzkalilauge ſalpeterſaures Queckſilberoxyd=Ammoniak.

Das Hahnemanniſche Queckſilber iſt ein Pulver von ſammtſchwarzer Farbe, ohne einen Stich ins Graue, und in welchem man, auch durch die Loupe betrachtet, kein metalliſches Queckſilber erblicken darf. Es iſt geruch= und geſchmacklos und in Waſſer unauflöslich; reibt man es aber mit Salmiakauflöſung zuſammen, ſo löſt ſich etwas davon auf, was aus der klarfiltrirten Flüſſigkeit mittelſt Schwefelwaſſerſtoff entdeckt werden kann; eben ſo verhält ſich auch die Ätzammoniakflüſſigkeit, die gleichfalls etwas von dem Präparat aufnimmt. Wird es mit Waſſer befeuchtet in der Hand gerieben, ſo entſtehen Queckſilberkügelchen. In verſchloſſenen Gefäßen der Hitze ausgeſetzt, verflüchtigt es ſich vollkommen unter Entwicklung von Sauerſtoff, Ammoniak, Stickſtoff und Waſſer, wobei es ohne einen Sublimat zu geben, zu metalliſchem Queckſilber reduzirt wird. In heißer Eſſigſäure löſt es ſich mit Hinterlaſſung von nur wenigen Queckſilberkügelchen auf und fällt daraus als ein ſchwerauflösliches Salz beim Erkalten nieder. Mit Salpeterſäure behandelt, hinterläßt es etwa den 4ten Theil ſeines Gewichts eines weißen Pulvers, das ein unlösliches ſalpeterſaures Queckſilberoxyd=Ammoniak iſt. In Salzſäure iſt es unauflöslich, wird aber durch dieſelbe in Calomel verwandelt. Ätzende Alkalien entwickeln aus unſerm Präparat beim Zuſammenreiben damit Ammoniak und Vitriolöl, beim Erwärmen Salpeterſäure. Seine Beſtandtheile ſind 3 At. Queckſilberoxydul, 1 At. Ammoniak und 1 At. Salpeterſäure (3 At. Oxydul und 1 At. ſalpeterſ. Ammoniak) und beſteht in 100 aus Queckſilberoxydul 88,95, Ammoniak 2,46, Salpeterſäure 7,32.

Ein gut bereitetes Präparat muß die angegebenen Eigenſchaften beſitzen; es darf nicht grau gefärbt ſeyn und kein metalliſches Queckſilber eingemengt enthalten. Den Namen auflösliches Queckſilber hat es von ſeiner Auflöslichkeit in Eſſigſäure erhalten, wobei jedoch einige Metallkügelchen ſich ausſchei=

den, ſelbſt wenn in demſelben vorher durch die Loupe keine dergleichen wahrgenommen werden konnten. Von dem reinen Queckſilberoxydul unterſcheidet es ſich dadurch, daß beim Zuſammenreiben deſſelben mit Ätzkali kein Ammoniak und durch Schwefelſäure keine Salpeterſäure daraus entwickelt wird. Schwarzes Schwefelqueckſilber, wenn ſolches dem auflöslichen Queckſilber Hahnemanns beigemengt ſeyn ſollte, bleibt bei der Auflöſung in Eſſigſäure zurück und gibt ſich dadurch zu erkennen, daß es im glühenden Tiegel Schwefeldämpfe und beim Sublimiren Zinnober gibt.

Salpeterſaures Queckſilberoxyd (Hydrargyrum nitricum oxydatum). Löſt man Queckſilber in der Wärme in Salpeterſäure auf, und hat man gleiche Theile Queckſilber und Salpeterſ. von 1,20, die mit 3 Th. Waſſer verdünnt wurde, genommen, ſo wird unter lebhafter Entwickelung von Salpetergas das Queckſilber ſich vollſtändig auflöſen und ſalpeterſaures Queckſilberoxyd gebildet werden. Wird eine Probe der Auflöſung von zugetröpfelter verdünnter Salzſäure noch weißlich getrübt oder gefällt — ein Zeichen, daß die Auflöſung noch einen Antheil Oxydulſalz enthält — ſo ſetzt man noch etwas Salpeterſ. hinzu und erhitzt aufs neue, bis jene Reaction mit Salzſäure nicht ferner mehr ſtatt findet. Es kann auch das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul durch Erhitzen mit Salpeterſäure in das Oxydſalz übergeführt werden, und gleichfalls entſteht dieſe Verbindung durch Auflöſen des rothen Queckſilberpräcipitats in Salpeterſäure. Der officinelle Liquor hydrargyri nitrici oxydati wird nach Vorſchrift der Preuß. Pharmacop. auf die Weiſe bereitet, daß man 1 Unze rothes Queckſilberoxyd (rothen Präcipitat) in der erforderlichen Menge Salpeterſ. von 1,20 auflöſt und der Auflöſung ſo viel deſtill. Waſſer zuſetzt, daß das Gewicht der ganzen Flüſſigkeit 8 Unzen beträgt.

Die Auflöſung des ſalpeterſ. Queckſilberoxyds iſt klar und farblos; ſie färbt die Haare und andere thieriſche Stoffe roth; ſchmeckt ſehr ſcharf und ätzend und kann durch Abdampfen bis zu dem ſp. G. von 3,47 gebracht werden, ohne daß ſie kryſtalliſirt. Bei noch weiterer Concentration ſchießt aber daraus ein Salz in durchſichtigen farbloſen Säulen oder Nadeln an, welches aber nicht neutrales, ſondern baſiſch ſalpeterſaures Salz iſt und aus 2 At. Queckſilberoxyd, 1 At. Salpeterſäure und 2 At. Waſſer beſteht. Ein neutrales ſalpeterſaures Queckſilberoxyd im feſten Zuſtande exiſtirt nach Mitſcherlich nicht. Das kryſtalliſirte Salz wird an der Luft feucht und durch Waſſer in ein im Waſſer auflösliches ſaures und in ein zurückbleibendes überbaſiſches Salz zerſetzt; in ſehr verdünnter Salpeterſäure löſt es ſich vollſtändig zu einem ſauren Salze auf. Durch Kochen mit Waſſer läßt ſich beinahe alle Säure daraus wegnehmen, und es bleibt ſcharlachrothes Queckſilberoxyd zurück. Wird das kryſtalliſirte Salz mit Kochſalz zuſammengerieben und mit Waſſer übergoſſen, ſo verwandelt es ſich in rothes Queckſilberoxyd und in Sublimat. Es detonirt auf glühenden Kohlen; nur muß es recht trocken ſeyn, wenn das Verpuffen merklich werden ſoll. Wird es mit etwas Phosphor gemengt und mit einem heißen Hammer geſchlagen, ſo detonirt es heftig, und das Queckſilber wird reduzirt.

Der Liq. hydrargyr. nitr. oxydat. enthält das ſalpeterſaure Queckſilberoxyd als ſaures Salz; bei ſtarker Verdünnung mit Waſſer fällt ein baſiſches Salz daraus nieder, das um ſo mehr beträgt, je concentrirter der Liquor iſt, und je weniger die Säure vorwaltet. Feuerbeſtändige ätzende Alkalien und das Kalkwaſſer bringen darin einen rothgelben Niederſchlag, Ammoniakflüſſigkeit aber einen weißen hervor. Letzterer, der ſich in einem Übermaße von Ammoniak wieder auflöſt und beim Verdunſten dieſer Auflöſung ſternförmige Kryſtalle bildet, beſteht aus Salpeterſäure, Ammoniak und Queckſilberoxyd. Das unter dem Namen von Wards weißen Tropfen bekannte Medikament beſteht aus einer Auflöſung dieſes 3fachen Salzes in Roſenwaſſer.

Wenn die ſalpeterſaure Queckſilberoxydauflöſung Queckſilberoxydul enthält, ſo wird daraus durch Kochſalz Calomel gefällt. War die Salpeterſäure mit Salzſäure verunreinigt, ſo hat ſich dann auch Queckſilberchlorid gebildet, in welchem Falle Silberſalpeter Chlorſilber ausfällt. Schwefelſäure wird durch Barytſalpeter angezeigt.

Acidum oxalicum. Acidum sacchari. Sauerkleeſäure. Kleeſäure. Zuckerſäure.

Die Kleeſäure trifft man im freien Zuſtande nur in den Haaren der Kichererbſen (Cicer arietinum) mit etwas Äpfel- und Eſſigſäure verbunden, an. In ſehr vielen Pflanzen kommt ſie an Kali oder an Kalkerde gebunden vor, am häufigſten als ſaures kleeſaures Kali (Sauerkleeſalz) in mehreren Arten von Oxalis und Rumex, dann als kleeſaure Kalkerde in den Wurzeln der Rhabarber, Tormentill, Biſtorta u. a. m., vorzüglich aber in ſehr bedeutender Menge in den Borkenflechten. Auch manche Blaſenſteine enthalten Kleeſäure, und ſelbſt im Mineralreiche findet ſie ſich mit Eiſenoxyd verbunden in dem Humboldtit. Sie bildet ſich bei Einwirkung der Salpeterſäure und auch beim Einwirken des Ätzkalis und Ätznatrums auf die meiſten organiſchen Subſtanzen, ſo wie nach Liebig beim Glühen des kohlenſauren Kalis mit Kohle in verſchloſſenen Gefäßen. Um die Kleeſäure rein zu erhalten, wird ſie entweder aus dem Sauerkleeſalze abgeſchieden oder aus Zucker, Stärkmehl u. dgl. erzeugt. Ihre Darſtellung geſchieht nach folgenden Methoden.

1.) Man neutraliſire eine heiße Auflöſung des Sauerkleeſalzes mit Kali oder Ammoniak, ſetze dann eine Auflöſung von Bleizucker ſo lange hinzu, als ein weißer Niederſchlag (kleeſaures Bleioxyd) entſteht. Die über dem Niederſchlag ſtehende eſſigſaure Kaliauflöſung (oder bei Sättigung mit Ammoniak auch dabei eſſigſ. Ammoniak enthaltende Flüſſigkeit) wird abfiltrirt, der Niederſchlag gut ausgewaſchen, auf einem Filtrum geſammelt und getrocknet. Letzterer wird hierauf mit ¼ ſeines Gewichts Vitriolöl, welches vorher mit 12 Th. Waſſer verdünnt worden, in einem Kolben 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren digerirt, wobei durch einfache Wahlverwandtſchaft unauflösliches ſchwefelſ. Bleioxyd entſteht, die Kleeſäure aber von dem W. aufgenommen wird. Die Flüſſigkeit wird hierauf durch Filtriren von dem ſchwe-

felſ. Bleioxyd getrennt, letzteres einigemal mit deſt. Waſſer gut abgelaugt, die klare Lauge langſam abgedampft, von den nach dem Erkalten derſelben angeſchoſſenen Kryſtallen abgegoſſen, neuerdings abgedampft und dieſes Verfahren ſo lange wiederholt, als noch Kryſtalle ſich bilden. Es iſt jedoch, ehe man die Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation befördert, vorher erſt eine kleine Probe derſelben mittelſt Chlorbariumauflöſung auf Schwefelſäure und mittelſt Schwefelwaſſerſtoffammoniak auf Bleioxyd zu prüfen; bei Gegenwart der erſten muß dann die geſammte Flüſſigkeit noch mit etwas kleeſaurem Bleioxyd digerirt werden, und iſt Bleioxyd vorhanden, ſo muß man ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas einſtrömen laſſen, bis kein ſchwarzer Präcipitat mehr erſcheint.

2.) Man erhitze in einer Retorte 4 Th. Zucker mit 24 Theilen Salpeterſäure von 1,120 ſo lange mäßig, als noch eine Zerſetzung der Säure durch Entbindung von Salpetergas und ſalpetriger Säure zu bemerken iſt. Nun gieße man die zurückbleibende Flüſſigkeit noch warm aus der Retorte in eine flache Schale, wo beim Erkalten der Flüſſigkeit die Kleeſäure ſich in nadelförmigen oder prismatiſchen Kryſtallen ausſcheiden wird. Durch wiederholtes Abdampfen und Abkühlen der von den Kryſtallen abgegoſſenen Lauge kryſtalliſirt noch mehr Kleeſäure aus, bis zuletzt nur eine dicke unkryſtalliſirbare Mutterlauge zurückbleibt, die größtentheils aus einer eigenen Säure (Äpfelſäure?), zum Theil aber auch noch aus etwas Kleeſäure und Salpeterſäure beſteht. Setzt man derſelben noch 6 Th. Salpeterſ. zu, und wiederholt man das oben beſchriebene Verfahren, ſo verwandelt ſie ſich faſt ganz in Kleeſäure. Die erhaltene Kleeſäure iſt gewöhnlich nicht ganz weiß, auch mit etwas Salpeterſ. verunreinigt; man läßt ſie daher an einer warmen Stelle eine Zeit lang liegen, wo die Salpeterſäure verfliegt, löſt ſie dann aufs neue in Waſſer und kryſtalliſirt ſie. Die Salpeterſäure kann man auch dadurch entfernen, daß man die Kleeſäure in verdünntem Alkohol auflöſt und aus der Auflöſung die Säure durch langſames Verdunſten an einem mäßig warmen Ort kryſtalliſiren läßt.

Beim Erhitzen der Salpeterſäure mit Zucker gibt die erſtere einen Theil ihres Sauerſtoffs an den Zucker, welcher aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſteht, ab; Stickſtoffoxydgas, ſalpetrige Säure und Kohlenſäure entweichen und Waſſer und Kleeſäure werden gebildet, indem nur ein Theil der Kohle ſich mit dem Sauerſtoff zu Kohlenſäure verbindet, der Waſſerſtoff aber ganz zu Waſſer oxydirt wird. Ein kleiner Antheil Zucker verwandelt ſich aber gleichzeitig durch eine partielle Oxydation in Äpfelſäure, die dann bei weiterer Behandlung mit Salpeterſäure gleichfalls in Kleeſäure übergeht. Nach Körner (Erdmanns Journal VIII. S. 224) gibt Kartoffelſtärke bei gleicher Behandlung mit Salpeterſäure eine anſehnliche Menge reiner Kleeſäure. Es kommt ſehr viel darauf an, daß man bei der Verwandlung des Zuckers oder der Stärke in Kleeſäure weder zu viel noch zu wenig, weder zu ſtarke noch zu ſchwache Salpeterſ., dann weder zu viel noch zu wenig Wärme anwende, weil im erſten Fall die ſchon gebildete Kleeſäure in Kohlenſäure verwandelt davon geht, im 2ten Fall aber ſtatt derſelben blos Äpfelſäure er-

halten wird. Das Abdampfen der Kleeſäurelauge iſt auch nicht bei zu heftigem Feuer vorzunehmen, indem mit den Waſſerdämpfen ſonſt viel Kleeſäure entweicht, wie dies die reizenden Wirkungen dieſer Dämpfe auf die Augen und auf die Naſe beweiſen. Die Kleeſäure läßt ſich auch aus den Borkenflechten, die viel kleeſauren Kalk enthalten, mit Vortheil darſtellen. 100 Th. der getrockneten und gepulverten Variolaria communis werden mit 30 Th. Vitriolöl, die mit der erforderlichen Menge Waſſer verdünnt wurden, ½ Stunde gekocht, dann die Flüſſigkeit noch heiß filtrirt, letztere verdunſtet und an einen kühlen Ort geſtellt. Es ſchießt daraus anfangs Gyps an, dann ſpäter Kleeſäure, die durch's Umkryſtalliſiren zu reinigen iſt. Als Nebenprodukt wird jetzt die Kleeſäure in einigen Vitriolölfabriken in Frankreich gewonnen. Es wird nemlich der Schwefel für ſich in der Bleikammer verbrannt und in beſondern Gefäßen Salpeterſ. mit Rohzucker erhitzt. Das entſtandene Salpetergas, welches ſich an der Luft durch Aufnahme von Sauerſtoff in ſalpetrige Säure verwandelt, bewirkt die Umänderung der ſchwefeligen Säure durch Abgabe von Sauerſtoff in Schwefel, während der Zucker in Kleeſäure übergeht.

Die Kleeſäure kryſtalliſirt in 6ſeitigen, durchſichtigen Säulen, bei ſehr langſamem Abdampfen in Tafeln, bei ſehr ſchnellem Erkalten in Nadeln von 1,507 ſp. G., die an der trockenen Luft verwittern und dabei 0,28 an Gewicht verlieren, aber doch noch 0,14 Waſſer behalten, welches zum Beſtehen dieſer Säure nothwendig iſt, daher ſie daſſelbe nur bei ihrer Verbindung mit einer Salzbaſis fahren läßt. Die kryſtalliſirte Kleeſäure beſteht daher aus 1 At. Säure, 1 At. Hydratwaſſer und 2 At. Kryſtallwaſſer. Die an warmer Luft zerfallenen Kryſtalle nehmen, an der Luft liegend, das abgegebene Waſſer in kurzer Zeit wieder auf und bilden, mit Waſſer übergoſſen, unter bedeutender Erhitzung einen Teig. Wird der Kleeſäure alles Waſſer entzogen, ſo zerfällt ſie in gleiche Raumtheile Kohlenſäure und Kohlenoxydgas. Dies iſt der Fall, wenn ſie mit Vitriolöl zuſammenkommt, wo ſich unter Aufbrauſen die genannten Gasarten entwickeln. Döbereiner betrachtet ſie daher als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenſäure und Kohlenoxyd, oder, was daſſelbe iſt, aus 1 At. Kohlenſtoff und 3 At. Sauerſtoff zuſammengeſetzt. In der Kleeſäure iſt demnach der Kohlenſtoff gerade mit der Hälfte mehr Sauerſtoff, als in dem Kohlenoxydgas, und mit der Hälfte weniger, als in der Kohlenſ., verbunden. Wegen dieſer bloß binären Zuſammenſetzung, ſo wie wegen des Vorkommens im Mineralreiche, gehört die Kleeſ. im ſtrengſten Sinne nicht zu den Pflanzenſäuren. Erwärmt man die kryſtalliſirte Kleeſäure raſch, ſo ſchmilzt ſie bei 98° zu einer klaren Flüſſigkeit, welche, etwas ſtärker erhitzt, ſich zerſetzt, zum Theil aber ſich unverändert verflüchtigt. Bei allmählicher Erwärmung läßt ſie zuerſt 2 At. Waſſer fahren und ſublimirt ſich dann größtentheils ohne Zerſtörung als Hydrat. Gehen ihre Dämpfe durch ein heißes Rohr, ſo wird ſie vollſtändig zerſetzt. Die Kleeſäure iſt geruchlos, übertrifft aber an ſaurem Geſchmack alle andern Pflanzenſäuren, indem 1 Th. ſchon 3000 Th. Waſſer merklich ſauer macht. Auf die organiſchen Pigmente wirkt ſie zerſtörend ein, innerlich genommen äußert ſie ſchon in Doſen von ½ bis

1 Loth giftige Wirkungen (weil die Kleeſ. wegen ihrer großen Affinität zum Kalk die Subſtanz des Magens zerſtört). Die Kryſtalle löſen ſich unter einem ganz eigenthümlichen Kniſtern in größerer Menge in heißem, als in kaltem Waſſer; von dem letzteren bedürfen ſie bei gewöhnlicher Temperatur ihr 8faches Gewicht. Sie ſind auch in Alkohol löslich. Ihre Auflöſung röthet das Lakmus ſtark. Zu den Baſen hat die Kleeſäure eine ſtarke Verwandtſchaft, ſo daß ihr im allgemeinen nur die Schwefelſäure vorgeht. Bei der Kalkerde behauptet aber die Kleeſäure den Vorrang, indem ſie ſogar aus gypshaltigem Waſſer kleeſaure Kalkerde niederſchlägt. Sie dient daher als Reagens auf die in Waſſer aufgelöſten Kalkſalze. Hält man z. B. nur einen ganz kleinen Kryſtall von Kleeſäure über der Oberfläche gemeinen Trinkwaſſers ſo ſchwebend, daß es mit ihm in Berührung kommt, ſo zeigt ſich unmittelbar unter demſelben eine weiße Wolke, indem ſich die kleine Menge der aufgelöſten Säure augenblicklich mit der im Waſſer befindlichen Kalkerde zu der unauflöslichen kleeſ. Kalkerde verbindet. Letztere wird aber von Salpeter- und Salzſäure unzerſetzt aufgelöſt. Durch einen großen Überſchuß von Schwefelſäure kann jedoch die kleeſaure Kalkerde zum Theil zerlegt und Kleeſäure ausgeſchieden werden, weil in dieſem Fall durch die größere Maſſe von Schwefelſ. die Verwandtſchaft der Kleeſäure zur Kalkerde geſchwächt wird. In verdünnter Vitriolſäure löſt ſie ſich ohne Veränderung ihrer Eigenſchaften auf, von der Salpeterſ. erleidet ſie dagegen beim anhaltenden Erhitzen damit eine Zerſtörung. Flüchtige und ätheriſche Öle nehmen die Kleeſäure ebenfalls auf; Äther aber nur ſchwer. Ihre wäſſerige Auflöſung entzieht den Hyperoxyden ihren überſchüſſigen Sauerſtoff und verwandelt ſich völlig in Kohlenſäure.

Mit den Baſen bildet die Kleeſäure eigne Salze, die in der Glühhitze, in welcher ihre Säure zerſtört und fortgetrieben wird, die Baſis gewöhnlich im kohlenſauren Zuſtande zurücklaſſen. In Rückſicht auf das Kali zeigt ſie gleich der Weinſteinſäure das Beſtreben, ſich mit ihm im Verhältniſſe des Sauerkleeſalzes zu verbinden, daher letzteres niederfällt, wenn man in eine Auflöſung der Kleeſäure kohlenſaure Kaliauflöſung tropfenweiſe eingießt. Die reine Kleeſäure hinterläßt, der Hitze ausgeſetzt, keinen kohligen Rückſtand, wie dies bei der Weinſäure der Fall iſt; ſie wird auch an der Luft nicht feucht und der in ihrer Auflöſung auf zugeſetzte Barytſalpeterauflöſung entſtandene Niederſchlag iſt in verdünnter Salpeterſäure völlig auflöslich. Hängt ihr noch Salpeterſäure an, ſo iſt ſie nicht nur im Waſſer weit löslicher, ſondern beſitzt auch dem Geruch nach Salpeterſäure.

Kali bi-oxalicum. Bioxalas kalicus cum aqua. Sal acetosellae. Saures kleeſaures Kali. Sauerkleeſalz. Kleeſalz.

Das Sauerkleeſalz trifft man völlig gebildet in mehreren Pflanzen, z. B. in verſchiedenen Arten von Oxalis, Rumex ꝛc. an. An den Orten, wo dieſe

Pflanzen häufig wachſen, z. B. in der Schweiz, dem Schwarzwalde, in dem thüringer Walde ꝛc. wird daſſelbe im Großen bereitet. Die friſchen Kräuter werden zerſtampft und ausgepreßt; der erhaltene Saft wird zum Kochen erhitzt, damit ſich der grüne Stoff mit dem Eiweisſtoff abſcheide, dann in eine hölzerne Butte gebracht und etwas Thon zugeſetzt. Hat ſich der Saft nach einigen Tagen geklärt, ſo wird er von dem Bodenſatz klar abgegoſſen, in einem kupfernen Keſſel bis zur Syrupsconſiſtenz abgedampft, dann in hölzernen Gefäßen an einem kühlen Ort der Kryſtalliſation überlaſſen. Das Kleeſalz ſchießt in braunen Kryſtallen an, die durch öfteres Umkryſtalliſiren gereiniget werden müſſen, bis ſie völlig farblos erſcheinen. Man benutzt vorzüglich Oxalis acetosella zur Darſtellung des Kleeſalzes, von welchem 50 Pfund im friſchen Zuſtande 25 Pfund Saft, und dieſe 2½ Unze reines Salz gegeben haben. Das Kleeſalz läßt ſich auch künſtlich darſtellen, wenn zu der Auflöſung der aus Zucker oder Stärke bereiteten Kleeſäure ſo lange eine Pottaſchenauflöſung in kleinen Antheilen gegoſſen wird, als ein Niederſchlag, der aus kleinen Kryſtallen beſteht, erfolgt. Dabei iſt aber Sorge zu tragen, daß nicht zu viel Pottaſchenauflöſung zugeſetzt werde, weil ſonſt ein Theil der erzeugten Kryſtalle verſchwindet und neutrales kleeſaures Kali ſich bildet. Das niedergefallene Salz iſt hierauf in Waſſer aufzulöſen und in regelmäßige Kryſtalle zu bringen. Sättigt man von einer beliebigen Menge in Waſſer aufgelöſter Kleeſäure die eine Hälfte mit kohlenſaurer Kaliauflöſung, vermiſcht die entſtandene neutrale Salzauflöſung mit der andern Hälfte Kleeſäure und verdunſtet bis zum Kryſtalliſationspunct, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten der Flüſſigkeit ebenfalls reines Kleeſalz. Sehr viele organiſche Stoffe, wie z. B. Baumwolle, Sägeſpäne, Zucker, Stärke, Weinſäure, Papier ꝛc. verwandeln ſich beim Erhitzen mit Kalihydrat in Kleeſäure, ſo daß auch auf dieſem Wege Kleeſalz gebildet werden kann. Man erhitze nach Geyer (deſſen Magazin B. 30 S. 81) ½ Unze Papierſchnitzel mit 4 Unzen verdünnter Ätzlauge in einem eiſernen Löffel unter fleißigem Umrühren zum Kochen, verdampfe Alles zur Trockne, verſtärke die Hitze bis zum Verkohlen der Maſſe, erkennbare Glühhitze jedoch vermeidend, löſe hierauf den Rückſtand in Waſſer, filtrire die Auflöſung und befördere dieſelbe zur Kryſtalliſation. Das ſo gewonnene neutrale kleeſaure Kali kann leicht in das ſaure Salz (Kleeſalz) verwandelt werden, dadurch, daß man es in der kleinſten Menge kalten Waſſers auflöſt und die Auflöſung mit ſo viel mäßig ſtarker Salzſäure vermiſcht, als zur Sättigung der Hälfte des in dem neutralen Salze enthaltenen Kalis erforderlich iſt. Der größte Theil des dadurch gebildeten ſauren Salzes ſcheidet ſich gleich anfangs klein kryſtalliniſch aus, und der aufgelöſt bleibende Theil deſſelben ſchießt beim freiwilligen Verdunſten der Flüſſigkeit in größern Kryſtallen an. Das entſtandene Chlorkalium bleibt in der Mutterlauge zurück.

Das Kleeſalz iſt weiß, kryſtalliſirt in kurzen undurchſichtigen 4ſeitigen Säulen, welche luftbeſtändig ſind, ſchmeckt ſauer bitterlich und verurſacht, wenn es als Staub in die Naſe ſteigt, einen ſtarken Reiz zum Nieſen. Das ſchönſte Kleeſalz kommt aus der Schweiz und dem Schwarzwald in großen

weißen Kryſtallen. Das in Thüringen und auf dem Harz bereitete Kleeſalz iſt nicht ſo weiß, und ſeine Kryſtalle ſind kleiner. Es iſt im kalten Waſſer ſchwer auflöslich (1 Th. erfordert an 40 Th. W.), leichter im kochenden, wovon 6 Theile einen Theil Salz auflöſen. Das ſchweizeriſche Kleeſalz iſt in Waſſer leichter löslich, als das aus Thüringen kommende Salz. Alkohol nimmt nur wenig davon auf. Die wäſſerige Auflöſung röthet Lakmus und den Veilchenſaft. Auf glühenden Kohlen gibt es einen ſauren, ſtechenden Rauch, verkohlt aber nicht. Es zerfällt in einem Deſtillirgefäß bis zum anfangenden Glühen, erhitzt in Kohlenoxydgas, Kohlenſäuregas, Waſſer und kohlenſ. Kali, ohne daß ſich empyreumatiſches Öl bildet, noch Kohle abgeſchieden wird. Gegen rauchendes Vitriolöl verhält ſich das Kleeſalz, wie die Kleeſäure ſelbſt, die Vitriolſäure entzieht ihm ſein Kali und ſein Kryſtallwaſſer, wodurch die Kleeſäure abgeſchieden und zugleich in Kohlenſäure und Kohlenoxydgas verwandelt wird. Die Auflöſung des Kleeſalzes trübt gleich der Kleeſäure die in Waſſer aufgelöſten Kalkſalze und ſchlägt daraus kleeſaure Kalkerde nieder.

Das Kleeſalz ſoll mit ſaurem ſchwefelſauren Kali und mit Weinſtein verfälſcht vorkommen. Erſteres iſt in der Auflöſung daran zu erkennen, daß Blei- oder Barytſalze einen Niederſchlag erzeugen, der in verdünnter Salpeterſäure unauflöslich iſt. Der Geſchmack eines ſolchen verfälſchten Salzes iſt auch mehr herb zuſammenziehend, die Kryſtalle ſind kleiner, und das Salz wird in der Hitze nicht zerſtört. Das Daſeyn des Weinſteins offenbart ſich beim Glühen des Salzes durch den aufſteigenden brenzlichſauren Geruch und durch Hinterlaſſung eines kohligen Rückſtandes, indem das unverfälſchte Kleeſalz hierbei nur einen hellgrauen alkaliſchen Rückſtand hinterlaſſen darf.

Das **neutrale kleeſaure Kali** entſteht durch Sättigung der Auflöſung des Kleeſalzes mit kohlenſaurem Kali im Überſchuß, Abdampfen der Salzlauge bis zum Kryſtalliſationspunkt. In der Kälte kryſtalliſirt daraus das neutrale Salz, welches in Waſſer weit auflöslicher iſt, als das ſaure kleeſaure Kali. Starke Säuren entziehen der Auflöſung des neutralen Salzes die Hälfte des Kalis, verwandeln es dadurch wieder in das ſaure Salz, welches ſich, iſt die Auflöſung nicht zu ſehr verdünnt, in kleinen Kryſtallen ausſcheidet.

Das neutrale ſauerkleeſaure Kali iſt ein vorzügliches Reagens, um in einer Flüſſigkeit die kleinſte Menge Kalk zu entdecken, und dieſen von der Bittererde zu trennen. Der niederfallende ſauerkleeſ. Kalk iſt fein pulverig und löſt ſich in Säuren nur unvollkommen auf, doch wird die Empfindlichkeit des Reagens durch freie Säure um vieles geringer. Auch für Blei iſt das ſauerkleeſaure Kali ein ſehr empfindliches Reagens, das es ſelbſt bei großer Verdünnung der Bleiauflöſungen durch eine weiße Trübung anzeigt.

Das ſauerkleeſaure Kali-Ammoniak, welches erhalten wird, wenn man eine Auflöſung des Sauerkleeſalzes mit zugeſetzter Ätzammoniakflüſſigkeit ſättigt, iſt ebenfalls ein ſehr geſchätztes Reagens und verhält ſich hierin dem Kaliſalz ähnlich. Es zeigte ſelbſt $\frac{1}{512000}$ in einer Flüſſigkeit enthaltenen Kalk-

ſalzes durch eine geringe Trübung noch an, in welcher das Sauerkleeſalz ſelbſt nach ¼ Stunde keine Anzeige auf Kalk mehr gab. (L. A. Buchner Verſuche über das Verhalten der Aufl. chem. Stoffe zu Reagentien. 1834. S. 36.)

Acidum phosphoricum. Phosphorſäure.

Die Phosphorſäure findet ſich in allen 3 Reichen der Natur verbreitet, am häufigſten im Thierreiche, jedoch faſt ſtets an Baſen gebunden, und nicht ſelten dürfte auch blos ihre Grundlage in Verbindung mit andern Subſtanzen vorkommen. Die Grundlage der Knochen beſteht gröſstentheils aus phosphorſaurer Kalkerde; der Urin enthält ſowohl freie Phosphorſ., als auch phosphorſaures Natrum und phosphorſaures Ammoniak; beide Salze laſſen ſich daraus kryſtalliſirt darſtellen, und wahrſcheinlich gibt es keinen thieriſchen Theil, der nicht eine phosphorſ. Verbindung enthält.

Die Bereitungsarten der Phosphorſäure zerfallen in 2 Claſſen, nemlich in jene, wobei ſie durch Oxydation des Phosphors erzeugt, und in jene, wobei die ſchon vorhandene und an eine Baſis gebundene Säure aus ihrer Verbindung abgeſchieden wird.

Die Oxydation des Phosphors zur Phosphorſäure kann geſchehen: 1.) durch raſches Verbrennen des Phosphors in Sauerſtoffgas oder in atmoſphäriſcher Luft, 2.) durch langſames Verbrennen deſſelben in atmoſphäriſcher Luft und 3.) durch Salpeterſäure.

Bereitung der Phosphorſäure. a.) Durch ſchnelles Verbrennen des Phosphors. Man bringe gut abgetrockneten Phosphor auf eine Schüſſel von Steingut, entzünde denſelben mit einem glühenden Eiſendraht und ſtürze nun ſogleich eine groſse, vorher erwärmte Glasglocke über den brennenden Phosphor auf die Schüſſel. Anfangs trübt ſich die in der Glocke enthaltene Luft ſchwach, die Trübung nimmt aber ſchnell zu, die ganze Glocke erſcheint bald darauf mit einem von der Flamme des brennenden Phosphors beleuchteten Rauche erfüllt, und endlich beginnt im ganzen Glockenraume ein Schnee in ziemlich groſsen Flocken zu fallen, wobei ſich die Luft wieder aufhellt, ſo daſs die Flamme des Phosphors durch den dicht fallenden Schnee hindurchdringt. Nach Beendigung des Proceſſes findet ſich die entſtandene, waſſerleere Phosphorſäure in blendend weiſsen Flocken auf der Schüſſel angehäuft, die ſchnell in ein trockenes Glas gefüllt und vor dem Zutritt der Luft geſchützt aufbewahrt werden müſſen. Hat die Glocke 12 bis 15 Maas Inhalt, ſo laſſen ſich 30 Gran Phosphor auf einmal verbrennen, ohne daſs es nöthig iſt, friſche Luft unter die Glocke treten zu laſſen. Sind die Gefäſse faſt erkaltet, ſo kann man das Verbrennen einer neuen Quantität Phosphors bewerkſtelligen und damit ſo lange fortfahren, bis die verlangte Quantität Säure erzeugt worden iſt. 100 Gran Phosphor nehmen hierbei an 128 Gr. Sauerſtoff auf.

b.) Durch langſames Verbrennen. Man nehme eine beliebige Menge offener Glasröhren, deren untere Öffnung etwas zuſammengezogen

iſt, bringe in jede dieſer Röhren eine Stange Phosphor und ſtelle die ſämmtlichen Glasröhren in einen weiten Trichter neben einander. Man ſtelle den Trichter in die Mündung einer reinen Flaſche, ſetze dieſe in ein Waſſergefäß, bedecke den Trichter mit einer Glastafel oder ſtürze über das Ganze eine gläſerne Glocke, die oben eine Öffnung hat, damit der freie Zutritt der Luft nicht gehindert iſt und ſtelle den ganzen Apparat an einen kühlen Ort, z. B. im Sommer in den ungeheitzten Kamin eines Ofens, im Winter in den Keller. Der Phosphor wird allmählich zerfließen, die Flüſſigkeit in die Flaſche tröpfeln und ſich daſelbſt anſammeln. Wenn der Phosphor ganz zerfloſſen iſt, ſo wird man ohngefähr von jeder Unze Phosphor 4 Unzen flüſſige Säure erhalten haben. Die erhaltene Säure iſt aber ein Gemenge von Phosphorſäure und phosphoriger Säure (welche letztere eine niedrigere Stufe der Oxydation des Phosphors iſt, als die Phosphorſäure), und muß daher zur Umwandlung der darin befindlichen phosphorigen Säure in Phosphorſäure mit Salpeterſäure behandelt werden. Zu dieſem Zweck iſt ſie mit der Hälfte ihres Gewichts Salpeterſäure von 1,25 ſp. G. zu verſetzen und das Gemiſch ſo lange zu ſieden, bis keine rothen Dämpfe mehr entſtehen und der knoblauchartige Geruch der phosphorigten Säure völlig verſchwunden iſt. Die phosphorigte Säure entzieht hierbei der Salpeterſäure einen Theil des Sauerſtoffs, verwandelt ſich in vollkommene Säure, und die übrige Salpeterſ. entweicht unter dem Kochen. Man verdampfe hierauf die gewonnene Säure in einer Retorte bis zur Syrupsconſiſtenz und zuletzt vollends bis zur Trockne in einer Porcellanſchale. Wird die trockne Säure in 4 Theilen deſt. W. aufgelöſt, ſo erhält man die flüſſige, concentrirte Phosphorſäure (Acidum phosphoricum purum liquidum); erhitzt man ſie aber in einem Schmelztiegel bis zum Rothglühen, ſo kommt ſie in feurigen Fluß und erſtarrt, auf ein Blech ausgegoſſen, zu einer durchſichtigen, glasähnlichen Maſſe, die den Namen Phosphorglas oder verglaſte Phosphorſäure (Acidum phosphoricum glaciale) erhalten hat.

Schneller erfolgt die Verwandlung des Phosphors in Säure, wenn man auf den Boden einer flachen Porcellanſchale gröblich zerſtoßenes Glas ausbreitet, ſo daß es denſelben 1 Zoll hoch bedeckt, dann nur ſo viel deſt. Waſſer hinzu gießt, daß es nicht über dem Glaſe ſteht, hierauf eine beliebige Menge Phosphorſtangen, jede etwa 1 Zoll weit von der andern, auf das Glas legt, eine tubulirte Glocke über den Phosphor ſtürzt und das Ganze in einen Keller ſtellt. Der Phosphor oxydirt ſich, und iſt er gänzlich zerfloſſen, ſo bringe man das Glas nebſt der ſauren Flüſſigkeit auf ein Filter, waſche es ſo lange mit deſt. Waſſer aus, bis dieſes nur noch ſchwach ſäuerlich ſchmeckt und behandle nun die geſammte, filtrirte Flüſſigkeit auf die angegebene Art mit Salpeterſäure.

c.) Durch Behandlung des Phosphors mit Salpeterſäure. Man bringe 1 Unze Phosphor in ein grünes Glas oder Kolben, welche Gefäße geräumig genug ſind, um von den darin zu behandelnden Stoffen kaum zur Hälfte gefüllt zu werden, übergieße ihn mit 13 Unzen Salpeterſäure von

1,20, ſtelle das Gefäß mit ſeinem Inhalt in eine eiſerne Schale mit Sand und erwärme es am beſten mit einer Spirituslampe gelinde. Zuerſt entwickeln ſich farbloſe, nach Phosphorwaſſerſtoff riechende Dämpfe, dann folgen mit ſteigender Temperatur rothe Dämpfe von ſalpetriger Säure. Hat die Einwirkung der Salpeterſäure nachgelaſſen und ſich aller Phosphor aufgelöſt, ſo gieße man die Flüſſigkeit in eine Abrauchſchale von Porcellan, wo nun das fernere Verdampfen von Waſſer und Salpeterſäure bei mäßiger Hitze ruhig erfolgt, unter fortdauernder Verbreitung des Geruchs von Phosphorwaſſerſtoff. Wenn etwa noch 8 Unzen Flüſſigkeit übrig ſind, füllt ſich plötzlich das Gefäß mit dunkelrothen Dämpfen, was ſo lange anhält, als noch phosphorige Säure und Salpeterſäure vorhanden ſind. Hat dieſe Erſcheinung nachgelaſſen und entſtehen jetzt bei Hinzumiſchen einer neuen Quantität Salpeterſäure noch rothe Dämpfe, ſo muß nun ſo lange davon in kleinen Quantitäten zugeſetzt werden, bis ſolche nicht mehr entſtehen, wo dann die vollſtändige Oxydation des Phosphors vollendet iſt. Zur vollſtändigen Entfernung der noch vorhandenen Salpeterſäure muß die Phosphorſäure ſo lange erhitzt werden, als durch den Geruch oder durch ein mit Ätzammoniak befeuchtetes Glasſtäbchen Salpeterſäure zu bemerken iſt. Wendet man eine ſtärkere Salpeterſ. zur Oxydation des Phosphors an, ſo darf der Phosphor nur in kleinen Stückchen zugeſetzt werden und erſt dann ein neuer Zuſatz geſchehen, wenn das Vorige aufgelöſt worden, da ſonſt die Einwirkung zu heftig erfolgt und ſich der Phosphor entzünden würde.

Die Verwandtſchaft des Phosphors zum Sauerſtoff iſt ſo groß, daß er denſelben ſchon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft anzieht und ſich damit unter Lichtentwickelung verbindet. Die Oxydation des Phosphors erfolgt aber hierbei nicht vollſtändig, ſondern die entſtandene Säure iſt ein Gemenge von vollkommener Phosphorſäure und phosphoriger Säure, die im Momente ihrer Bildung aus der Luft Waſſer anzieht und zu einer dicken klebrigen Flüſſigkeit zerfließt. Durch die nachfolgende Behandlung mit Salpeterſäure wird ſie dann, indem die Salpeterſäure Sauerſtoff an die phosphorige Säure abtritt, vollkommen oxydirt. In höherer Temperatur iſt aber die Affinität des Phosphors zum Sauerſtoff ſo geſteigert, daß er beim raſchen Verbrennen gleich die zu ſeiner vollkommenen Säuerung erforderliche ganze Quantität Sauerſtoff aufnimmt. — Bei Behandlung des Phosphors mit Salpeterſäure in der Wärme oxydirt ſich der Phosphor auf Koſten der Säure, jedoch anfangs nur zur phosphorigen Säure, die in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt, während ſich Salpetergas in Menge entwickelt, welches aber beim Entweichen in Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft durch den Sauerſtoff derſelben wieder in ſalpetrige Säure umgewandelt wird, die in rothen Dämpfen entweicht. So wie nun aber die Flüſſigkeit durch Abdampfen bis auf einen gewiſſen Grad concentrirt iſt, erfolgt durch die noch vorhandene Salpeterſäure die vollſtändige Oxydation der phosphorigen Säure in Phosphorſäure, daher von neuem ſich rothe Dämpfe entwickeln, welche ſo lange ſich erzeugen, bis alle phosphorige Säure oxydirt worden iſt.

Der meiſte jetzt im Handel vorkommende Phoſphor iſt mit Arſenik verunreiniget, wo dann die aus einem ſolchen arſenikhaltigen Phoſphor dargeſtellte Säure arſenige oder Arſenikſäure aufgelöſt enthält. Eine ſolche Phoſphorſäure erhält durch hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas binnen einigen Stunden oder auch ſogleich, wenn arſenige Säure vorhanden iſt, eine gelbliche Trübung, und ein gelber Niederſchlag fällt nach längerer Zeit zu Boden. Auf folgende Weiſe kann der Arſenikgehalt aus der Phoſphorſäure entfernt und ſolche zum mediziniſchen Gebrauch geſchickt gemacht werden. Die aus 1 Unze Phoſphor erhaltene Säure wird mit 12 Unzen deſt. W. verdünnt und ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas hineingeleitet, bis die Flüſſigkeit ſtark darnach riecht. Die Flüſſigkeit bleibt hierauf ſo lange ruhig ſtehen an einem warmen Ort, bis ſich der gebildete Schwefelarſenik abgeſchieden hat; doch iſt ſehr darauf zu ſehen, daß die Wärme nicht dem Siedpunkt nahe kommt, indem ſonſt unfehlbar ein Theil des Schwefelarſeniks gelöſt und die Säure aufs neue mit Arſenik verunreiniget werden würde. Iſt die Abſetzung des Schwefelarſeniks vollſtändig erfolgt, ſo wird die Säure von demſelben abfiltrirt und in einer Porcellanſchale bis zur gehörigen Conſiſtenz verdunſtet; ſie wird ſich jetzt bei der Prüfung völlig arſenikfrei zeigen. (Wittſtock im Berl. Jahrb. XXIII. 2. Ab. S. 125).

Durch Phoſphorwaſſerſtoff wird, wie Bärwald angegeben und Liebig beſtättigt hat, ebenfalls die Arſenik- und arſenige S. aus der Phoſphorſ. im metalliſchen Zuſtande als ein ſchwarzes Pulver ausgeſchieden. Wenn daher die Auflöſung des Phoſphors in Salpeterſäure, in welcher er ſich größtentheils nur als phoſphorige S. befindet, zur Entfernung der Salpeterſ. abgedampft wird, ſo entwickelt ſich bei einem gewiſſen Concentrationsgrade Phosphorwaſſerſtoffgas, wovon die darin enthaltene Arſenikſ. oder arſenige S. metalliſch gefällt wird. Auch wenn man ſalpeterſäurefreie Phoſphorſ. direkt mit etwas phoſphoriger S. verſetzt und abdampft, was in einer Porcellanſchale recht gut geſchehen kann, erfolgt dieſe Ausſcheidung des Arſeniks.

Der Phoſphor enthält auch faſt immer etwas Kohlenſtoff beigemengt; iſt nun die Salpeterſ. nicht im Übermaß vorhanden, ſo daß ſolche nicht allen Phoſphor zerſtört, ſo nimmt die zu Anfang farbloſe Säure allmählich eine gelbbräunliche Farbe an, wobei ſich ein Geruch verbreitet ähnlich dem, wenn organiſche Stoffe mit heißer Vitriolſäure in Berührung kommen, und eine harte glänzende Kohle ſondert ſich in der nunmehr wieder farblos gewordenen Phoſphorſ. aus, wobei es auffallend bleibt, daß ſich die Phoſphorſ. mit dieſer Kohle, bis ſie glasartig wird, erhitzen läßt, ohne daß Reduktion erfolgt.

d.) Ausſcheidung der Phoſphorſäure aus der phoſphorſauren Kalkerde.

Die gebrannten Knochen beſtehen größtentheils aus phoſphorſaurer Kalkerde mit etwas kohlenſaurer Kalkerde und wenig Talkerde verbunden. Zur Ausſcheidung der Phoſphorſäure aus den Knochen gibt Liebig (Ann. d. Ph.) folgende Vorſchrift: Man nehme gleiche Theile Vitriolöl und weiß gebrannte Knochen (die nicht gepulvert zu ſeyn brauchen), verdünne erſteres mit einem gehörigen

Verhältniſſe Waſſer, ſo daß die ganze Miſchung einen dicken Brei bildet, und laſſe ſie 12 bis 24 Stunden an einem mäßig warmen Orte digeriren. (Man kann auch das Gemeng eine Stunde lang in einem zinnernen oder, was vorzuziehen iſt, in einem bleiernen Keſſel unter fortwährendem Umrühren und Zuſatz von Waſſer ſieden). Dann bringe man das Ganze auf einen Spitzbeutel, laſſe das Flüſſige ablaufen, waſche den Rückſtand einigemal mit Waſſer aus und entferne daraus durch gelindes Preſſen alle Feuchtigkeit. Sämmtliche Flüſſigkeit iſt nun nach vorherigem Klarſeihen zur Syrupsconſiſtenz zu verdampfen und derſelben nach dem Erkalten ſo lange concentrirte Vitriolſäure zuzuſetzen, als ſich noch Gyps ausſcheidet, dann iſt das Ganze mit Waſſer zu verdünnen, die Flüſſigkeit durch ein Filtrum von dem Niederſchlag zu trennen, dieſe aufs Neue abzudampfen und zu unterſuchen, ob Vitriolſäure in der concentrirten Flüſſigkeit noch einen Niederſchlag bewirkt. Bleibt der ſaure Syrup ganz klar, ſo dampft man ihn in einer Abrauchſchale ab, und glüht die Säure in einem großen, mit einem Deckel verſehenen Platintiegel oder Porcellantiegel. Die nach dieſem Verfahren erhaltene Phosphorſäure ſoll frei von Schwefelſ. und Kalk ſeyn und nur etwas Talkerde enthalten.

Bei Einwirkung der Schwefelſäure auf die weißgebrannten Knochen verbindet ſich die Säure mit der Kalkerde, wodurch die Kohlenſäure und Phosphorſäure frei werden. Erſtere entweicht in Gasgeſtalt, letztere bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt. In der Flüſſigkeit befindet ſich aber auch ein Antheil Gyps aufgelöſt, welcher beim Abdampfen zu Boden fällt, ſo wie auch noch ſaure, phosphorſaure Kalkerde, die dann erſt aus der concentrirten Flüſſigkeit durch concentrirte Schwefelſäure als Gyps ausgefällt werden muß. Durch das Glühen der bis zur Trockne verdampften Phosphorſäure wird die im Überſchuß zugeſetzte Schwefelſäure verflüchtiget, ſo daß erſtere rein, aber noch mit einem At. Waſſer verbunden, als Phosphorſäurehydrat, zurückbleibt.

Es läßt ſich die aus den Knochen abgeſchiedene, noch unreine Phosphorſäure auch durch Alkohol von den Kalkſalzen befreien, wenn die bis zur Saftdicke verdunſtete Auflöſung der Phosphorſäure mit der doppelten Menge desſelben gemiſcht wird; der Alkohol nimmt nur die Phosphorſäure auf, die ſchwefelſaure und phosphorſaure Kalkerde dagegen bleibt bis auf ein Minimum unaufgelöſt zurück. Durch Deſtillation aus einer Retorte kann der Alkohol wieder gewonnen, und, nachdem die rückſtändige Säure in Waſſer aufgelöſt worden, ſelbige durchs Verdunſten in trocknem Zuſtande gewonnen werden. Eine andere Reinigung der Phosphorſäure iſt dieſe, daß man die unreine Säure mit Waſſer verdünnt und mit kohlenſaurem oder Ätzammoniak ſättigt, wodurch die Kalkverbindungen zerſetzt und kohlenſaurer nebſt baſiſch phosphorſ. Kalk gefällt werden. Die neutrale Flüſſigkeit wird von dem Niederſchlag abfiltrirt, verdampft, wo ſich noch Gyps ausſcheidet, der jedoch zu entfernen iſt, dann das erhaltene, trockne, phosphorſaure Ammoniak, welches auch gewöhnlich einen Antheil ſchwefelſ. Ammoniak enthält, in einem Platin- oder Porcellantiegel ſo lange in glühendem Fluß erhalten, bis alles Schäumen aufgehört hat und der Rückſtand ruhig fließt. In der Glühhitze wird das phosphorſaure Ammo-

niak zerſetzt; das Ammoniak verflüchtigt ſich darin, die Phosphorſäure aber bleibt als feuerbeſtändig zurück; war ſchwefelſ. Ammoniak vorhanden, ſo verflüchtigt ſich dieſes in der Hitze ebenfalls. Gewöhnlich wird jedoch die aus den Knochen dargeſtellte Phosphorſäure, wenn nicht beim Glühen derſelben ein Platintiegel genommen wurde, mit etwas Kieſel- und Thonerde aus den Schmelzgefäßen verunreinigt, da ſie beſonders im Fluß jene Erden auflöſt, welche ſie auch, nachdem ſie in Waſſer aufgelöſt worden, nicht leicht fallen läßt. Damit die Phosphorſäure nicht mit Arſenikſ. oder arſenig. S. verunreinigt werde, iſt es nothwendig, die zur Zerſetzung der Knochen dienende Schwefelſäure vorher genau auf dieſe Beimengung zu prüfen.

Zum mediziniſchen Gebrauch wird gewöhnlich nur die mit Waſſer verdünnte Phosphorſäure angewendet. Nach der Preuß. Pharmac. ſoll die zur Saftdicke verdunſtete Phosphorſäure mit ſo viel Waſſer verdünnt werden, daß ihr ſpec. Gew. 1,125—1,135 betrage. Die Baier. Pharmac. ſchreibt vor, die aus dem Phosphor gewonnene Säure mit ſo viel Waſſer zu verdünnen, daß ihr Gewicht das 10fache des angewandten Phosphors ausmacht.

Die waſſerleere Phosphorſäure, die ſich nur durch das raſche Verbrennen des Phosphors in Sauerſtoffgas oder in atmoſphäriſcher Luft darſtellen läßt, erſcheint in weißen Flocken, iſt ohne Geruch; nicht ätzend von ſtarkem und angenehm ſaurem Geſchmack und Lakmus ſtark röthend. Ihr ſpec. Gewicht iſt 2,687. Sie ſchmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt ſich noch unter Weißglühhitze unzerſetzt. Aus der Luft zieht ſie ſchnell Waſſer an, im Waſſer löſt ſie ſich ziſchend auf; mit viel Waſſer auf einmal übergoſſen, ſchwimmt ſie darin anfänglich in durchſichtigen Flocken, die erſt nach und nach verſchwinden.

Die auf naſſem Wege bereitete Phosphorſäure ſchmilzt in der Rothglühhitze zu einem farbloſen, durchſichtigen Glas, das man ſchnell auf ein reines, kupfernes Blech dünn ausgießen und noch warm in ein gut zu verſchließendes Glas bringen muß. In dieſem Zuſtande enthält die Phosphorſäure noch 1 At. Waſſer, das ſich auch in der ſtärkſten Hitze nicht von ihr trennen läßt, indem ſie in der Rothglühhitze ſich unzerſetzt als Hydrat verflüchtigt. Die glasartige Phosphorſäure, Phosphorſäurehydrat (Acidum phosphoricum siccum) wird zuweilen noch zu Pillenmaſſen geſetzt, zu welcher Verbindung ſie ſich jedoch nicht gut eignet, da dieſe dadurch ſchnell an der Luft feucht werden. Die glasartige Phosphorſ. zieht gleich der waſſerleeren Säure aus der Luft ſchnell Waſſer an; iſt ſie aber bedeutend mit erdigen Stoffen verunreinigt, wo ſie dann ein ſehr hartes, und, enthält ſie noch Gyps oder phosphorſauren Kalk, ein milchweißes, undurchſichtiges Glas darſtellt, ſo bleibt ſie an der Luft unverändert und wird nur erſt nach längerer Zeit darin feucht. Die Phosphorſäure kryſtalliſirt auch in federartigen oder ſäulenförmigen Kryſtallen, wenn ſie in ſehr wenigem Waſſer aufgelöſt, oder nachdem ſie an der Luft zerfloſſen, der Kälte einige Zeit ausgeſetzt bleibt. Die kryſtalliſirte Phosphorſ. zerfließt aber ſchnell ſowohl an der Luft, als auch in

gelinder Wärme. Die waſſerleere Phosphorſäure beſteht aus 44 Phosphor und 56 Sauerſtoff = 1 At. Phosphor $2\frac{1}{2}$ At. Sauerſtoff.

Die brennbaren Körper haben bei niedriger Temperatur keine Einwirkung auf die Phosphorſäure, aber in der Weißglühhitze wird ſie durch Waſſerſtoff, Eiſen, Zink, Kohle ꝛc. zerlegt. Da aber die reine Phosphorſ. ſich ſchon unter der Glühhitze unzerſetzt verflüchtiget, ſo erleidet ſie die Zerſetzung nur dann, wenn ſie mit baſiſchen Oxyden zu einem ſauren Salz verbunden und dadurch ſo fixirt worden iſt, daß ſie auch in der größten Weißglühhitze beſtändig bleibt. Sie tritt dann an jene Stoffe ihren Sauerſtoff ab und verflüchtigt ſich zu Phosphor reduzirt. Sie gehört übrigens zu den wirkſamſten Flußmitteln. Mit den Baſen bildet die Phosphorſäure eigenthümliche ſaure, neutrale und baſiſche Salze; ſie weicht aber in dieſer Hinſicht von dem Verhalten anderer Säuren ab, indem ſie mit Alkalien keine neutralen kryſtalliſirende Salze gibt, ſondern dieſe enthalten ſtets einen Überſchuß an Alkali oder an Säure. Die phosphorſauren Salze ſind feuerbeſtändig, ſo fern die Baſe fix iſt; ſie ſchmelzen im Feuer zu glasähnlichen Körpern, werden in der Weißglühhitze durch Kohle reduzirt, verwandeln ſich dadurch in Phosphormetalle, oder der Phosphor entweicht, und die Baſe bleibt oxydirt oder metalliſch zurück. Da die neutrale phosphorſaure Kalkerde in Waſſer unauflöslich iſt, ſo werden alle in Waſſer aufgelöſten phosphorſauren Salze durch Kalkwaſſer weiß präcipitirt. In der Verwandtſchaft zu den Baſen ſteht ſie bei der gewöhnlichen Temperatur der Schwefelſäure, Salzſäure und Salpeterſäure nach: bei einer erhöhten treibt ſie dieſe jedoch, wegen ihrer Feuerbeſtändigkeit, aus.

Die Phosphorſäure gehört zu den iſomeriſchen Körpern, d. h. zu denjenigen Subſtanzen, welche bei gleicher Zuſammenſetzung verſchiedene Eigenſchaften zeigen, je nachdem ſie auf eine verſchiedene Weiſe dargeſtellt oder behandelt wurden. Die Auflöſung der durchs Verbrennen dargeſtellten oder geglühten Phosphorſäure ſchlägt das thieriſche Eiweis nieder und iſt ſogar für daſſelbe ein ſehr empfindliches Reagens; die auf naſſem Wege gewonnene Phosphorſäure äußert dagegen nicht die geringſte Einwirkung auf das aufgelöſte Eiweis. Aber auch die Auflöſung der geglühten Phosphorſäure verliert allmählich die Eigenſchaft das Eiweis zu fällen und nach einigen Tagen hat ſie dieſelbe ganz verloren. Das auf gewöhnliche Weiſe bereitete phosphorſaure Natrum fällt die Silberauflöſung gelb, das vorher geglühte phosphorſ. Natrum gibt dagegen mit jener Silberauflöſung einen weißen Niederſchlag und ein ſolcher wird auch mit der geglühten und darauf ſogleich aufgelöſten Phosphorſäure erhalten. Berzelius bezeichnet die geglühte Phosphorſäure mit dem Namen Paraphosphorſäure und die mit dieſer dargeſtellten Salze paraphosphorſaure Salze.

Die reine mit 4 Theilen Waſſer verdünnte Phosphorſäure muß klar und waſſerhell ſeyn; abſoluter Alkohol darf ſie nicht trüben; entſteht aber ein Niederſchlag und iſt derſelbe im Waſſer ganz unauflöslich, ſo enthält die Phosphorſ. phosphorſaure Kalkerde oder auch aus den Gefäßen aufgenommene Kieſel- oder Thonerde; iſt der Niederſchlag aber in vielem Waſſer auf-

löslich, ſo iſt die Säure mit Gyps, iſt er dagegen in wenig. Waſſer löslich, mit phosphorſaurem Natrum oder mit phosphorſaurem, auch wohl mit ſchwefelſ. Ammoniak verunreinigt, je nachdem die Phosphorſ. auf die eine oder andere Weiſe aus den gebrannten Knochen geſchieden worden. Freie Schwefelſäure wird in der Phosphorſäure am beſten durch ſalpeterſaure Kalkerde oder Eiſenchlorid erkannt. Die vorher mit Alkohol von den erdigen Beimengungen gereinigte Phosphorſ. wird mit 40 Th. Waſſer verdünnt und mit einem der gedachten Reagentien ſo lange verſetzt, als ein Niederſchlag entſteht, der bei ſalpeterſ. Kalk phosphorſ. Kalkerde, beim Eiſenchlorid aber phosphorſaures Eiſenoxyd iſt. Die von dem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit muß nun auf Zuſatz von Chlorbariumauflöſung ganz klar bleiben, wenn die Phosphorſ. ganz frei von Schwefelſäure war. Beſteht der durch Alkohol aus der S. gefällte und in Waſſer unauflösliche Niederſchlag aus phosphorſaurer Kalkerde, ſo iſt er völlig in Salpeterſ. auflöslich, enthält er aber auch Kieſel- oder Thonerde, ſo bleiben dieſe ungelöſt zurück, werden aber von Ätzlauge angenommen. Die Phosphorſäure kann aber auch durch ſalpetrige Säure, Salpeterſäure und phosphorige Säure verunreinigt ſeyn. Erſtere, die ſalpetrige S. gibt ſich durch den Geruch und die beim Erhitzen der Phosphorſ. ſich entwickelnden rothen Dämpfe zu erkennen, die Salpeterſ. aber zeigt ſich durch die ebenfalls entſtehenden rothen Dämpfe, wenn die Phosphorſ. mit etwas Kupferfeile oder Queckſilber erhitzt wird. Die phosphorige S. theilt der Phosphorſ. einen knoblauchartigen Geruch mit und eine phosphorige S. enthaltende Phosphorſ. verwandelt durch kalte Digeſtion und anhaltendes Schütteln das rothe Queckſilberoxyd anfangs in ein weißes Salz, zuletzt aber in laufendes Queckſilber. Ammoniakſalze, die ebenfalls in der aus den Knochen bereiteten und mit Ammoniak gereinigten Phosphorſ. enthalten ſeyn können, werden durch den ammoniakaliſchen Geruch erkannt, den in Überſchuß zugeſetztes Ätzkali beim Zuſammenreiben mit der Säure entwickelt. Metalliſche Beimengungen geben ſich durch die gewöhnlichen Reagentien in der vorher mit Waſſer verdünnten Säure zu erkennen. Geringe Beimengungen von Schwefelſ. und Kalkſalzen machen die Phosphorſ. zum Arzneigebrauch nicht untauglich. Die geglühte Phosphorſ. (Paraphosphorſ.) kann jedoch bedeutend mit Kalk verunreinigt ſeyn, ohne daß ſolcher bei der Sättigung mit Ammoniak oder bei Zuſatz von Alkohol aus der S. gefällt wird. So bemerkt man häufig, daß bei Bereitung der Phosphorſ. aus Knochen die abgedampfte ſyrupähnliche Flüſſigkeit ſowohl durch Alkohol als auch durch Ammoniak eine Trübung erleidet, daß aber jede Reaktion auf Kalk aufhört, ſobald die nemliche Säure weiter abgedampft und bis zum Glühen erhitzt wird. Es läßt ſich dann durch kein Reagenz in dieſer kalkhaltigen S. die Kalkerde entdecken. Der geglühte phosphorſ. Kalk (paraphosphorſ. Kalk) iſt in bedeutender Menge in der Paraphosphorſäure auflöslich, ſo wie aber die Miſchung einige Tage ſtehen bleibt, geht die Paraphosphorſ. wieder in gewöhnliche Phosphorſäure über, die Flüſſigkeit gelatinirt und erſcheint opaliſirend.

Die phosphorige Säure (Acidum phosphorosum) kommt in der Natur nicht vor, entſteht aber beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. Wenn man daher Phosphor in einer engen, wenig Luft enthaltenden Röhre bis zu 100° erhitzt, ſo nimmt er nur ſo viel Sauerſtoff auf, als zur Bildung der phosphorigen Säure erforderlich iſt und dieſe erſcheint im obern Theil der Röhre als ein weißes, flockiges, ſehr voluminöſes Pulver. Die auf dieſe Weiſe gebildete, waſſerfreie, phosphorige Säure beſitzt einen ſauren, eigenthümlich ſtechenden Geſchmack und knoblauchartigen Geruch; ſie röthet feuchtes, nicht aber trocknes Lakmuspapier, iſt ſublimirbar, entzündet ſich an der Luft und verbrennt zu Phosphorſäure. Im waſſerhaltenden Zuſtande erhält man ſie, wenn man Chlorphosphor in minimo des Chlors mittelſt Waſſer zerſetzt, wobei Salzſäure (Chlorwaſſerſtoff) und waſſerhaltende, phosphorige Säure ſich erzeugen. Der erſtere wird durch gelindes Erwärmen nebſt dem überſchüſſigen Waſſer entfernt, und die zurückbleibende, phosphorige Säure ſchießt nachher bei fortgeſetztem langſamem, Verdunſten der Flüſſigkeit in Kryſtallen an. Die waſſerhaltende, phosphorige Säure oxydirt ſich an der Luft zu Phosphorſäure, reduzirt Silber- und Queckſilberoxyd und deren Salze durch Sauerſtoffentziehung und zerlegt ſich in der Hitze unter Waſſerzerſetzung in Phosphorwaſſerſtoffgas und Phosphorſäure, wobei ſich das Phosphorwaſſerſtoffgas entzündet, mit glänzendem Licht verbrennend. Die phosphorige Säure beſteht aus 2 At. Phosphor und 3 At. Sauerſtoff. Sie bildet mit den Baſen die phosphorigſauren Salze, die einen ſcharfen, knoblauchartigen Geſchmack beſitzen, ſich beim Erhitzen unter Zutritt der Luft entzünden und in phosphorſaure Salze übergehen.

Phosphorige Säure entſteht auch beim langſamen Verbrennen des Phosphors in atmosphäriſcher Luft. Setzt man ihn bei Zutritt der freien Luft einer Temperatur von + 7 aus, ſo oxydirt er ſich allmählich unter ſchwachem, nur im Dunkeln bemerkbarem Leuchten, und die ſich bildende, phosphorige Säure bildet weiße Nadeln; bei etwas höherer Temperatur iſt das Leuchten ſtärker und es verbreitet ſich dabei ein weißer, knoblauchartig riechender Dampf. Die langſame Verbrennung des Phosphors hört in trockner Luft bald auf, indem die gebildete Säure, ſich als eine feſte Rinde an den Phosphor legend, die Berührung zwiſchen dem Phosphor und dem Sauerſtoff der Luft aufhebt. Iſt aber die Luft feucht oder Waſſer vorhanden, ſo wird dieſes begierig von der Säure angezogen, die damit tropfbarflüſſig wird und die Verbrennung geht fort, ſo lange noch Phosphor oder Sauerſtoff vorhanden iſt. Die wäſſerige, phosphorige Säure zieht aber bald mehr Sauerſtoff aus der umgebenden Luft an, geht zum Theil in Phosphorſäure über und beſteht dann aus einem Gemenge von phosphoriger und Phosphorſäure. Die franzöſiſchen Chemiker betrachten die durch Zerfließen des Phosphors an der Luft entſtandene Säure als eine eigenthümliche Säure und haben ihr den Namen **Unterphosphorſäure** gegeben.

Unterphosphorige Säure iſt eine noch niedrigere Stufe der Oxydation des Phosphors, als die phosphorige Säure; ſie entſteht nur auf indirektem Wege, wenn man Phosphor mit einem Alkali kocht, wobei der Phosphor durch Waſſerzerlegung zu unterphosphoriger Säure oxydirt wird, während ſich zugleich Phosphorwaſſerſtoffgas bildet. Sie iſt nur im waſſerhaltenden Zuſtande bekannt, und bildet eine ſyrupdicke, ſaure Flüſſigkeit, die durchs Erhitzen, in Phosphorſ. und Phosphorwaſſerſtoffgas zerſetzt wird. Phosphas natric. (S. 311).

Natrum phosphoricum. Phosphas natricus. Soda phosphorata. Phosphorſaures Natrum. Phosphorſoda.

Zur Darſtellung dieſes Salzes läßt ſich die aus den Knochen geſchiedene, noch kalkhaltige Phosphorſäure recht zweckmäßig anwenden. Damit die Phosphorſäure aber nicht mit Schwefelſ. verunreinigt werde, nimmt man zur Bereitung derſelben auf 3 Theile weißgebrannter Knochen nur 2 Theile mit der nöthigen Waſſermenge verdünnter Vitriolſäure und ſucht den in der Phosphorſäure noch aufgelöſten Gyps durch Abdampfen möglichſt daraus zu trennen. Die Säure iſt dann mit der 6fachen Menge deſt. Waſſer zu verdünnen, in einem zinnernen Keſſel bis zum Kochen zu erhitzen, und unter beſtändigem Umrühren nach und nach ſo lange zerriebenes, kohlenſaures Natrum zuzuſetzen, bis die Lauge vollkommen neutral geworden iſt. Hierauf wird die Flüſſigkeit von dem Niederſchlag getrennt und nachdem ihr auf jedes Pfund der angewandten Phosphorſ. 1½ bis 2 Loth kohlenſ. Natrum zugeſetzt worden, bis zum Kryſtalliſationspunkt oder ſo weit verdunſtet, daß ein Tropfen derſelben auf ein kaltes Blech gebracht, Kryſtalle zeigt. Während des Abdampfens trübt ſich gewöhnlich die Lauge aufs neue, da die letzten Antheile des Kalkſalzes erſt beim Verdunſten durch das Natrum zerſetzt werden, die Flüſſigkeit iſt dann nochmals heiß zu filtriren und dann erſt der Kryſtalliſation zu überlaſſen. Wenn ſich die Kryſtalle nicht mehr vermehren, wird die rückſtändige Lauge abgegoſſen, derſelben wieder bis zur alkaliſchen Reaktion kohlenſ. Natrum zugeſetzt und abermals zur Kryſtalliſation gebracht, welches Verfahren noch ſo lange wiederholt werden kann, als ſich Kryſtalle aus der Lauge abſcheiden. Sämmtliche Kryſtalle ſind hierauf mit wenig deſt. W. ſchnell abzuwaſchen, auf Fließpapier zu trocknen und in wohl verbundenen Gläſern aufzubewahren.

Bei der Sättigung der Phosphorſäure mit kohlenſ. Natrum, wo unter Entbindung von Kohlenſäure ſich baſiſch phosphorſaure- und kohlenſaure Kalkerde abſcheidet, bleibt in der Flüſſigkeit neutrales, phosphorſaures Natrum aufgelöſt, das, aus dem überſchüſſig zugeſetzten, kohlenſauren Natrum Natrumhydrat aufnehmend, ſich beim nachherigen Verdunſten der Lauge in der Kälte in Kryſtallen ausſcheidet. Ohne jenen Antheil von Natrumhydrat iſt das

phosphorſaure Natrum nicht fähig zu kryſtalliſiren. Indeſſen kryſtalliſirt ſelbſt aus einer völlig neutralen Auflöſung des phosphorſ. Natrums das vorige Salz, wenn die bis zur Syrupsdicke verdunſtete Lauge einige Tage ruhig an einem kühlen Orte ſtehen bleibt, indem das neutrale Salz in 2 Verbindungen zerfällt, von welchen die eine mit mehr Natrum verbunden ſich in Kryſtallen ausſcheidet, die andere dagegen mit einem Überſchuß an Säure, in der Lauge zurückbleibt. Das kryſtalliſirte phosphorſaure Natrum, obwohl alkaliſch reagirend, iſt dem ohnerachtet kein eigentlich baſiſches Salz, indem Alkohol daraus das überſchüſſige Natrum auflöſt und neutrales phosphorſ. Natrum zurückläßt.

Das phosphorſaure Natrum kryſtalliſirt in anſehnlichen, waſſerhellen, rhombiſchen Säulen, mit 4 Flächen zugeſpitzt, die zwar an der Luft bald undurchſichtig werden, ſich auch mit einem weißen Beſchlag bedecken, aber ihre Geſtalt ſehr lange behalten, ſo daß ſie nie völlig zerfallen. Der Geſchmack des Salzes iſt dem Kochſalz ähnlich, ohne alle Bitterkeit; es löſt ſich in 4 Th. kaltem und in 2 Theilen kochendem Waſſer auf, iſt aber im Alkohol völlig unauflöslich, doch läßt ſich die wäſſerige Auflöſung deſſelben mit $\frac{1}{10}$ Alkohol verſetzen, ohne daß ſich etwas ausſcheidet. Von dem beigemengten Glauberſalz kann es durch Umkryſtalliſiren befreit werden, da beide Salze nicht bei einem gleichen Grade der Kälte kryſtalliſiren. Im Feuer zergeht das phosphorſ. Natr. leicht unter Aufſchäumen in ſeinem Kryſtallwaſſer, nach deſſen Verluſt es in der Glühhitze zu einer durchſichtigen farbloſen Perle fließt, die beim Erkalten zu einer weißen undurchſichtigen Maſſe erſtarrt. Das kryſtalliſirte phosphorſaure Natrum beſteht nach Berzelius aus 17,67 Natrum, 20,33 Phosphorſäure und 62,00 Waſſer = 2 At. Natrum, 1 (doppel) At. Phosphorſäure, 24 At. Waſſer. Das geglühte phosphorſaure Natrum löſt ſich zwar vollkommen wieder in Waſſer auf, gibt aber, wenn man das Waſſer abdampfen läßt, Kryſtalle, deren Form ganz verſchieden von der des ungeglühten Salzes iſt. Es hat ſich jetzt in paraphosphorſaures Natrum verwandelt, welches nun die Silberſalpeterauflöſung nicht mehr gelb, wie das gewöhnliche ungeglühte Salz, ſondern weiß niederſchlägt.

Das officinelle kryſtalliſirte phosphorſaure Natrum darf mit Salpeterſäure etwas überſättigt weder durch ſalpeterſaure Barytauflöſung noch Silberauflöſung getrübt oder gefällt werden, ſonſt iſt es im erſten Fall mit Glauberſalz, im zweiten dagegen mit Kochſalz verunreinigt. Geringe Beimengungen dieſer Salze machen das phosphorſ. Salz zum Arzneigebrauch nicht untauglich. Sorgfältig iſt es aber mit Schwefelwaſſerſtoff auf metalliſche Verunreinigungen und namentlich auf Arſenikſäure oder arſenige S. auf die oben angegebene Weiſe zu prüfen.

Das ſaure phosphorſaure Natrum, welches in der Flüſſigkeit zurück bleibt, wenn ſich aus der neutralen Auflöſung des phosphorſauren Natrums das baſiſch reagirende Salz ausgeſchieden hat, iſt in Waſſer zwar ſehr leicht löslich, kryſtalliſirt jedoch ebenfalls, wenn die Lauge durch ferneres Abdunſten noch mehr concentrirt wird. Dieſes Salz hat die Eigenſchaft, daß es bei un-

verändertem Waſſergehalte in 2 ungleichen Grundformen kryſtalliſiren kann; gewöhnlich kryſtalliſirt es in, der Borarſäure ähnlichen, Schuppen.

Das phosphorſaure Natrum findet ſich in mehreren thieriſchen Flüſſigkeiten, beſonders im Urin. Wird der Urin durchs Verdunſten bis zur Honigdicke gebracht, ſo kryſtalliſirt daraus im erſten Anſchuß ein Salz in prismatiſchen Kryſtallen, das durch nochmaliges Umkryſtalliſiren von andern beigemengten Salzen befreit werden kann. Dieſes Salz beſteht aus Phosphorſäure, Natrum und Ammoniak; es führt den Namen ſchmelzbares Harnſalz, microcosmiſches Salz. Beim weiteren Abdampfen des Harns kryſtalliſirt dann ein von dieſem verſchiedenes Salz, das ſogenannte Perlſalz, welches blos aus phosphorſaurem Natrum beſteht. Das erſtere Salz fließt auf der Kohle vor dem Löthrohr, nachdem ſich das Kryſtallwaſſer und das Ammoniak verflüchtigt hat, zu einer klaren, durchſichtig bleibenden Perle, während das 2te, das Perlſalz, zwar auch zu einer klaren Perle fließt, die aber ſchon während des Erkaltens die Durchſichtigkeit verliert. Die früher ſogenannte Perlſäure, die man durch Digeſtion des Perlſalzes mit Eſſigſäure darſtellte, iſt ſaures phosphorſaures Natrum. Beide aus dem Urin auf angegebene Weiſe dargeſtellten Salze dienen in der analytiſchen Chemie als Flußmittel und deuten durch die Farbe, welche ihre Glasperle zeigt, ſehr beſtimmt gewiſſe Metalloxyde an.

Ferrum phosphoricum. Phosphas ferricus. Phosphorſaures Eiſen.

Die Phosphorſäure hat wenig Wirkung auf das metalliſche Eiſen; nur nach längerer Zeit oxydirt ſie daſſelbe unter Entbindung von Waſſerſtoffgas und verbindet ſich mit dem entſtandenen Eiſenoxyd zu phosphorſ. Eiſenoxyd.

Das natürlich vorkommende Eiſenblau iſt phosphorſaures Eiſenoxyduloxyd; das Oxydſalz findet ſich dagegen im Raſeneiſenſtein. Letzteres iſt nebſt dem Oxyduloxydſalz als Arzneimittel aufgenommen worden und ſeine Bereitung iſt folgende: Ein Gemenge von 20 Unzen deſtill. Waſſer, 3 Unzen und 2 Drachmen Vitriolſäure und 7 Unzen Salpeterſ. wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt, dann in daſſelbe 17 Unzen reiner Eiſenvitriol nach und nach eingetragen, die Flüſſigkeit nach erfolgter Auflöſung und Wiedererkalten filtrirt, mit 10 Pfund deſt. Waſſer verdünnt, hierauf ſo lange mit einer völlig neutralen Auflöſung von phosphorſ. Natrum verſetzt, bis kein weißes Pulver mehr niederfällt, und der erhaltene Präcipitat nach gehörigem Auswaſchen auf einem Filter geſammelt und im Schatten getrocknet. Die Auflöſung des durch die Salpeterſäure in Oxydſalz umgeänderten Eiſenvitriols wird mit einer Auflöſung des phosphorſauren Natrums zuſammen kommend mittelſt doppelter Wahlverwandtſchaft zerlegt, das phosphorſaure Eiſenoxyd fällt zu Boden und die überſtehende Flüſſigkeit hält jetzt ſchwefelſaures Natrum aufgelöſt. Das phosphorſaure Eiſenoxyd iſt in Waſſer ſehr ſchwer auflöslich, dagegen leicht auflöslich in verdünnter Phosphorſäure, aus welcher

Auflöſung es als ſaures phosphorſ. Eiſenoxyd in luftbeſtändigen Kryſtallen anſchießt. Mit Kohle geglüht verwandelt ſich das phosphorſaure Eiſenſalz in Phosphoreiſen; für ſich dem Glühfeuer ausgeſetzt fließt es zu einem granatähnlichen Glaſe. Das Oxydulorydſalz wird künſtlich erhalten, wenn man reinen Eiſenvitriol in heißem Waſſer auflöſt, die Auflöſung filtrirt und ſo lange mit phosphorſaurer Natrumlöſung vermiſcht, als ein Niederſchlag entſteht. Derſelbe wird dann auf ein Filter gebracht, gehörig ausgeſüßt und getrocknet. Er hat die Farbe des natürlich vorkommenden Eiſenblaus, iſt im Waſſer unauflöslich und verliert ſeine Farbe an der Luft nicht.

Das ſaure phosphoſaure Eiſenoxyd wird im flüſſigen Zuſtande als ein bewährtes Mittel wider den Knochenfraß der Zähne angewandt und unter den Namen Liquor ferri phosphorici aciduli Tinctura ferri phosph. acid. aus den Apotheken verlangt. Zur Darſtellung dieſes Mittels erhitze man eine ſo weit mit Waſſer verdünnte Phosphorſ., daß in 5 Unzen derſelben 1 Unze des verbrauchten Phosphors enthalten iſt, bis zum Sieden und trage in dieſelbe ſo lange in kleinen Antheilen friſch bereitetes noch etwas feuchtes Eiſenoxydhydrat, als ſolches noch leicht von der Säure aufgelöſt wird. Die erhaltene ölichdicke, helle, ungefärbte, ſäuerlich ſtark zuſammenziehend ſchmeckende Flüſſigkeit iſt hierauf unter obigem Namen in einem mit einem gläſernen Stöpſel verſehenen Glaſe aufzuheben. Wie Dörffurt (Apothekerb. 2ter Th. 3 Abth. S. 2850) bemerkt, iſt bei Bereitung dieſes Mittels der Punkt, wo man mit dem Eintragen des Eiſenoxyds aufhören muß, vorzüglich genau in Acht zu nehmen; denn ſobald man darüber noch etwas zuſetzt, ſo gerinnt das Ganze plötzlich zu einer weißen breiartigen Maſſe, die ſich nachher, ſelbſt wenn Phosphorſ. in beträchtlicher Menge zugeſetzt wird, nicht wieder völlig löſt. Dieſe phosphorſaure Eiſenoxydauflöſung gibt, bis zur völligen Trockne verdampft, eine hornartige Maſſe, die ſich leicht wieder in Waſſer auflöſt.

Hydrargyrum phosphoricum. Phosphas hydrargyricus. Mercurius phosphoratus. Phosphorſaures Queckſilber.

Auf das metalliſche Queckſilber hat die Phosphorſäure faſt gar keine auflöſende Kraft; ſie verbindet ſich aber mit den beiden Oxyden deſſelben zu phosphorſauren Queckſilberſalzen. Dieſe Salze laſſen ſich am leichteſten durch doppelte Wahlverwandtſchaft darſtellen, wenn man die mit 4 Theilen deſt. Waſſer verdünnte Auflöſungen des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls oder Oxyds mit vollkommen neutraler phosphorſaurer Natrumauflöſung ſo lange verſetzt, als ein weißer Präcipitat zu Boden fällt. Beide Salze vertauſchen ihre Beſtandtheile gegenſeitig, das neuentſtandene Queckſilberſalz ſcheidet ſich als in Waſſer unauflöslich aus, dagegen das gebildete ſalpeterſaure Salz in der überſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Die phosphorſauren Queckſilberſalze müſſen ſorgfältig mit deſtill. Waſſer ausgewaſchen, dann auf einem Filter an einem mäßig warmen Ort getrocknet werden. Auch ſind ſie in

einem gut verſchloſſenen Gefäße an einem gegen Zutritt des Lichts geſchützten Ort aufzubewahren.

Das phosphorſaure Queckſilberoxydul iſt ein ſchweres, weißes Pulver, das unter dem Vergrößerungsglas aus kleinen Spießchen zu beſtehen ſcheint. Es iſt geſchmacklos, in kaltem Waſſer ganz unauflöslich, wenig im heißen Waſſer auflöslich; ſelbſt Phosphorſäure löſt es nicht auf. An der Luft verändert ſich das Salz nicht; auf glühende Kohlen geworfen verflüchtigt es ſich aber unter Verbreitung eines phosphoriſchen Geruchs und Entwickelung von Queckſilberdämpfen. Wird das phosphorſaure Queckſilberoxydul in einem verſchloſſenen Deſtillirapparat bis zum Glühen erhitzt, ſo deſtillirt reines Queckſilber über, und die Phosphorſäure bleibt im Rückſtande. Es beſteht aus 2 At. Queckſilberoxydul und 1 At. Phosphorſäure.

Das reine phosphorſaure Queckſilberoxydul darf, mit heißem Waſſer übergoſſen, keine gelbe Farbe annehmen, ſonſt iſt es mit Queckſilbervitriol verunreinigt, dagegen müſſen aber Ätzlauge oder Kalkwaſſer ſchwarzes Oxydul aus ihm abſcheiden. Beigemengtes phosphorſ. Queckſilberoxyd läßt ſich durch Digeriren mit verdünnter Phosphorſäure entfernen, welche es auflöſt; wird dann die Auflöſung bis zur Sättigung der Säure mit Ätzlauge verſetzt, ſo fällt gelbes Queckſilberhydrat daraus nieder.

Das phosphorſaure Queckſilberoxyd hat die meiſten Eigenſchaften mit dem Oxydulſalz gemein; unterſcheidet ſich aber von dieſem durch ſeine Auflöslichkeit in verdünnter Phosphorſäure, den widerlichen Metallgeſchmack und daß es mit Ätzlauge oder Kalkwaſſer übergoſſen vom ausgeſchiedenen Oxyd eine gelbe Farbe erhält.

Auch ein ſaures phosphorſ. Queckſilberoxyd iſt unter dem Namen Fuchſiſches auflösliches Queckſilber in den Arzneigebrauch gekommen. Daſſelbe wird erhalten, wenn man 2 Theile reines Phosphorſäurehydrat in 8 Theilen Waſſer auflöſt und mit ½ Theil rothen Queckſilberoxyd bis zur Trockne einkocht, den Rückſtand aufs neue in Waſſer auflöſt, wieder abdampft und ſo damit wiederholt fortfährt, bis alles rothe Oxyd verſchwunden iſt. Die wieder in 8 Theilen gelöſte Salzmaſſe, welche jetzt eine milchähnliche Flüſſigkeit bildet, läßt man abſetzen, erhitzt das Klare bis zum Sieden und ſetzt von dem weißen Niederſchlag ſo lange hinzu, als ſich dieſer hell auflöſt; die abermals bis auf 8 Th. verdünnte Flüſſigkeit wird, nachdem ſie erkaltet iſt, von dem erzeugten Präcipitat hell abgegoſſen, und entweder ſo aufbewahrt, oder zur Trockne gebracht, wozu aber bis ans Glühen gränzende Hitze nöthig iſt. Das trockne Salz iſt von weißlicher Farbe, nicht kryſtalliſirbar, ſauer und metalliſch ſchmeckend, wird an der Luft feucht und löſt ſich in wenig W. vollkommen ohne Zerſetzung auf, ſo wie man aber mehr W. hinzuſetzt, ſcheidet ſich ein weißer Präcipitat (baſiſch phosphorſ. Queckſilberoxyd) aus. Ätzlauge zerlegt die Auflöſung dieſes Salzes in gelbes ſich ausſcheidendes Oxydhydrat, indem ſich das Kali mit der Phosphorſäure verbindet. In der Glühhitze wird das ſaure phosphorſ. Queckſilberoxyd zerlegt, das Oxyd zu Metall reduzirt und Phosphorſ. mit nur wenig Oxyd verbunden, bleibt im Rückſtande. Eine kleine

blanke Kupfermünze, mit der Auflöſung dieſes Salzes beſtrichen, überzieht ſich nur ſchwierig mit einer Queckſilberhaut.

Acidum succinicum. Sal succini. Bernſteinſäure. Bernſteinſalz.

Die Bernſteinſ. wird durch trockne Deſtillation des Bernſteins in einer gläſernen, oder im Großen auch in einer eiſernen Retorte erhalten. Man fülle die Retorte ſo weit mit zerſtückeltem Bernſtein oder Bernſteingrus an, daß ⅓ derſelben leer bleibt, lege dieſe in ein Sandbad und füge eine ſchickliche Vorlage unlutirt an. Jetzt mache man mäßiges Feuer unter das Sandbad, das man ſtufenweiſe bis zum Schmelzen des Bernſteins verſtärkt und dieſe Temperatur ſo lange unterhält, bis der Bernſtein nicht mehr ſchäumt, ſondern ruhig fließt. Hierbei entwickelt ſich anfangs, ſo wie der Bernſtein zu ſchäumen anfängt, ein wäßriger Dunſt, der ſich in der Vorlage zu einer gelblichen ſchwach ſauer ſchmeckenden Flüſſigkeit verdichtet, die den Namen Bernſteingeiſt (Spiritus succini) führt. Dann deſtillirt, ſo wie der Bernſtein in Fluß kommt, ein gelbliches Öl über, dabei entbindet ſich Kohlenſäure- und Kohlenwaſſerſtoffgas, und gleichzeitig erſcheinen ſalzartige Anſchüſſe (Bernſteinſäure) am Gewölbe der Retorte und im obern Theil der Vorlage. Wird nun bei demſelben Hitzgrade das Gewölbe der Retorte wieder durchſichtig, und ſinkt die ſchmelzende und ſchäumende Maſſe plötzlich ein, ſo iſt die Operation als beendigt anzuſehen, da jetzt bei fernerer Erhitzung ſich nur wenig Säure mehr ſublimirt. Der Bernſtein hat ſich nun in ein braunes glänzendes Harz (Colophonium succini) verwandelt, das noch zur Bereitung eines Bernſteinfirniß benutzt werden kann. Bei weiter fortgeſetzter Deſtillation und Steigerung der Hitze bis zum Glühen der Retorte erſcheint nun ein Öl von ſchwarzer Farbe, das am Ende ganz zähe und pechartig wird, und ſo wie daſſelbe zu erſcheinen aufhört, ſublimirt ſich im obern Theil der Retorte ein Harz in Geſtalt eines goldgelben Pulvers; der Bernſtein iſt jetzt gänzlich zerſtört, und im Rückſtande findet ſich blos eine grauſchwarze löcheriche Kohle (Carbo succini), die zu nichts gebraucht werden kann. Beabſichtigt man nur die größtmöglichſte Menge Säure zu gewinnen, ohne den Rückſtand auf Firniß benutzen zu wollen, dann iſt es zweckmäßig das Feuer möglichſt ſchnell zu verſtärken und die hohe Temperatur ſo lange einwirken zu laſſen, bis der Bernſtein beträchtlich zuſammengeſintert iſt, wobei nun der größte Theil des Bernſteins in Kohle verwandelt wird. Nach älteren Erfahrungen von Krügener und Baſſe (Hist. de l'acad. des sc. etc. de Berl. 1783—85 3 B. S. 395. Weſtrumb's Handb. d. Apothekerk. 1805. 2 B. S. 395) wird aus dem Bernſtein weit mehr Säure gewonnen, wenn man ihm vor der Deſtillation etwas verdünnte Vitriolſäure zuſetzt. Nach Baſſe ſoll man 1 Pfund gepulverten Bernſtein mit 1 Loth Vitriolöl und eben ſo viel Waſſer in einem flachen irdenen Gefäß unter beſtändigem Umrühren ſo lange bei gelindem

Feuer röſten, bis er eine kaffeebraune Farbe angenommen hat, und dann erſt deſtilliren.

Nach beendigter Deſtillation, wenn die Geräthſchaft völlig erkaltet iſt, wird ſie auseinander genommen und das ſublimirte ſaure Salz geſammelt, welches die verlangte Bernſteinſäure im unreinen Zuſtande iſt. Die in der Vorlage befindlichen Flüſſigkeiten ſcheidet man durch einen Scheidetrichter von einander ab, wäſcht das Öl einigemal mit heißem W. aus, um die öfters noch darin ſchwimmenden Stückchen Säure und alle dem Öl anhängende Säure aufzulöſen, und gießt dann ſämmtliche wäſſerige Flüſſigkeiten zuſammen. Durch langſames Verdunſten wird daraus die Bernſteinſäure in Kryſtallen erhalten. Dieſe ſowohl, als alle bei der Deſtillation in concreter Geſtalt gewonnene Säure beſitzt eine mehr oder weniger gelbbraune Farbe, von brenzlichem Öl herrührend, von welchem ſie, bevor ſie als Arzneimittel angewendet werden darf, größtentheils, aber nicht gänzlich, befreit werden muß. Sie wird daher in der erforderlichen Menge heißen Waſſers aufgelöſt, die Auflöſung durch Fließpapier filtrirt und in einer Porcellanſchale bis zum Kryſtalliſationspunct verdunſtet. Die von den Kryſtallen getrennte Lauge gibt beim fernern Verdampfen noch mehr kryſtalliſirte Säure, daher ſelbige noch öfters, nach jedesmal weggenommenen Kryſtallen, auf Bernſteinſäure benutzt werden kann, bis zuletzt eine unkryſtalliſirbare Flüſſigkeit zurückbleiben wird. Sollte die auf dieſe Weiſe gereinigte Säure noch braun gefärbt erſcheinen, ſo iſt ſie noch ein oder mehremale umzukryſtalliſiren, bis ihre Farbe gelb geworden iſt. Sämmtliche Kryſtalle ſind hierauf durch Einſchlagen in vielfach zuſammengelegtes Fließpapier in gelinder Wärme zu trocknen.

Andere Reinigungsarten der Bernſteinſäure ſind: a.) Man vermengt die Säure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Thonerde, ſchüttet dies Gemeng in einen Kolben und läßt die Säure in einem Helm ſublimiren, den man auf den Kolben geſetzt hat. b.) Man digerirt die Auflöſung der unreinen Säure mit Kohlenſtaub, filtrirt und verdunſtet zum Kryſtalliſationspunct. Die Flüſſigkeit geht zwar faſt farblos durchs Filter, nimmt aber nach einiger Zeit wieder eine gelbe Farbe an, weil das in ihr befindliche, durch die Kohle entfärbte Öl ſich beim Abdampfen wieder oxydirt und färbt. c.) Die Säure wird in dem Doppelten ihres Gewichts verdünnter Salpeterſäure aufgelöſt, und die Auflöſung zur Trockne behutſam verdampft. Die Salpeterſäure zerſtört das Öl, hat aber auf die Bernſteinſäure keine Wirkung. Letztere iſt dann in kochendem W. aufzulöſen und zur Kryſtalliſation zu bringen. d.) Man zertheilt die zerriebene Bernſteinſäure in Waſſer und läßt die Flüſſigkeit einige Stunden lang mit Chlorgas in Berührung. Ein Loth Säure erfordert zur Entfärbung etwa 20—30 Kubikzoll Chlorgas. e.) Man ſättigt die Säure mit Kali, digerirt die neutrale Salzlauge mit Kohlenpulver, zerlegt das bernſteinſaure Kali mit Bleizucker und ſcheidet aus dem entſtandenen Niederſchlag (bernſteinſ. Bleioxyd) durch Digeſtion mit verdünnter Schwefelſ. die Bernſteinſ. aus.

Der Bernſtein iſt ein Erdharz; er beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff. Bei Einwirkung einer höheren Temperatur auf den Bern-

ſtein, geht eine Entmiſchung deſſelben vor, ſeine Beſtandtheile treten in andern Verhältniſſen zuſammen, ſo daß neue Produkte entſtehen, die vorher in demſelben nicht enthalten waren. Dieſe Produkte ſind: Waſſer, Eſſigſäure (die ſich gleich anfangs erzeugt und in dem W. auflöſt), Kohlenſäuregas, Kohlenwaſſerſtoffgas, brenzliches Öl, flüchtiges Harz, Kohle und Bernſteinſäure. Letztere iſt jedoch ſchon zum Theil gebildet im Bernſtein vorhanden, da Waſſer durch anhaltendes Kochen daraus Bernſteinſäure auflöſt.

Die chemiſch reine Bernſteinſäure kryſtalliſirt in ungefärbten durchſcheinenden prismatiſchen Kryſtallen. Sie beſitzt einen eigenen, ſchwach ſäuerlichen Geſchmack, röthet Lakmuspapier, iſt flüchtig und läßt ſich ohne Rückſtand ſublimiren, ihre Dämpfe erregen beim Einathmen Huſten. Die officinelle, noch mit einem Antheil Öl verbundene Säure iſt gelb gefärbt, riecht und ſchmeckt zugleich nach Bernſteinöl und hinterläßt beim Erhitzen einen geringen, von Öl herrührenden kohligen Rückſtand. An der Luft erleidet die Bernſteinſ. keine Veränderung, ſie zerfließt und verwittert nicht. Sie läßt ſich entzünden, verbrennt mit blaßlauer Farbe, verpufft auch, auf erhitzten Salpeter geworfen, mit weißer Flamme. Zur Auflöſung erfordert ſie 25 Th. kaltes, von heißem Waſſer aber nur 3 Theile; 2 Theile Alkohol löſen in gelinder Wärme 1 Theil S. auf. Die Auflöſung der reinen S. in Alkohol läßt ſich ohne Trübung mit Waſſer vermiſchen; die der ölhaltigen Säure dagegen nimmt eine milchichte Beſchaffenheit an. Terpentinöl, desgleichen andere ätheriſche Öle, ziehen nur die ölichten Theile, womit die Säure noch durchdrungen iſt, aus, zeigen aber auf ſie ſelbſt keine auflöſende Wirkung. Vor dem Löthrohr ſchmilzt ſie in der äußerſten Flamme, in der innern dagegen raucht ſie und brennt mit blauer Flamme ganz oder bis auf einen kleinen Theil Kohle weg. Die Bernſteinſäure löſt ſich in Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Eſſigſäure auf, ohne daß ſie eine Veränderung von dieſen Säuren erleidet; dagegen verwandelt ſie ſich in Eſſigſäure, wenn ſie mit 2 Th. Vitriolöl und 3 Th. Braunſtein deſtillirt wird. Die bernſteinſauren Salze zeichnen ſich dadurch aus, daß ſie aus den neutralen Eiſenoxydſalzen bernſteinſaures Eiſenoxyd mit blaßrother Farbe niederſchlagen und durch trockne Deſtillation zerlegt werden.

Die Bernſteinſäure findet ſich auch im Terpentin; ſie ſetzt ſich bei der Deſtillation deſſelben, wenn das meiſte Öl übergegangen iſt, an den Hals der Retorte zuerſt in farbloſen, dann in durch Harz gebräunten Kryſtallen an. Ferner erzeugt ſich dieſe Säure bei der Deſtillation der eſſigſauren Kalkerde mit $\frac{1}{24}$ Braunſtein und $\frac{3}{4}$ Vitriolöl. Dieſe Erzeugung der Bernſteinſäure wurde zuerſt von Beiſenhirz gemacht und dann von John beſtättigt. Sie ſättigten den durch Gährung eines Gemenges aus Honig, Brod, Johannesbrod, Alkohol und Waſſer erhaltenen Eſſig mit Kalkerde und deſtillirten den auf dieſe Weiſe erhaltenen eſſigſ. Kalk mit Braunſtein, Vitriolöl und Waſſer.

Die käufliche Bernſteinſäure iſt mancherlei Verunreinigungen und Verfälſchungen ausgeſetzt. Zu viel Öl ertheilt ihr eine braune Farbe und ſchmierige Beſchaffenheit. Die gewöhnlichſten Beimengungen beſtehen in ſaurem ſchwe-

felſaurem Kali, Weinſteinſäure, Weinſtein, Kleeſalz, Boraxſäure, Salmiak, Zucker, Kochſalz ꝛc. Die meiſten dieſer Beimengungen bleiben im Rückſtand, wenn man die Säure in einem ſilbernen Löffel über glühenden Kohlen verflüchtigt oder ſie in 2 Theilen erwärmten Alkohol auflöſt. Die officinelle, noch ölhaltige Säure hinterläßt jedoch bei der Verflüchtigung eine geringe Menge Kohle, die aus dem Öl herſtammt. Löſt ſich der bei der Verflüchtigung der S. verbliebene Rückſtand in Waſſer auf, reagirt die Auflöſung ſauer, und entſtehen in derſelben auf Zuſatz von Bleizucker- und Chlorbariumauflöſung weiße, in verdünnter Salpeterſäure unauflösliche Niederſchläge, ſo iſt ſaures ſchwefelſaures Kali vorhanden geweſen. Er beſteht dagegen aus Kochſalz oder Gyps, wenn die Auflöſung von Silberſalpeter und von Kleeſäure gefällt wird. Sollte er aber Boraxſäure enthalten, ſo brennt der mit ihm in Berührung gebrachte Alkohol mit grüner Farbe, und er ſchmilzt vor dem Löthrohre zu einer Glasperle. Iſt die Bernſteinſ. mit Weinſtein verfälſcht, ſo bleibt bei dem Verbrennen der Säure in einem glühenden ſilbernen Tiegel eine ſchwammige kalihaltige Kohle zurück; vorhandenes Sauerkleeſalz liefert beim Verbrennen aber nur einen weißgrauen kalihaltigen Rückſtand, und aus der Auflöſung einer mit Sauerkleeſalz verfälſchten Bernſteinſ. ſchlägt Gypsauflöſung in W. unauflösliche ſauerkleeſaure Kalkerde nieder; derſelbe Niederſchlag wird auch entſtehen, wenn freie Kleeſäure vorhanden war, nur daß in dieſem Fall die damit verfälſchte Bernſteinſäure beim Verbrennen keinen kalihaltigen Rückſtand gibt. Salmiak läßt ſich erkennen durch den entſtehenden ammoniakaliſchen Geruch beim Zuſammenreiben der Säure mit Ätzkali oder Ätzkalk. Zucker wird durch den ſüßen Geſchmack angezeigt, welchen das auf ein gleiches Gewicht Säure gegoſſene Waſſer annimmt, und durch den Geruch nach verbranntem Zucker auf glühende Kohlen geſtreut. Am häufigſten iſt die Verfälſchung mit Weinſteinſäure; dieſe läßt ſich ausmitteln, wenn die geſättigte Auflöſung der Säure in einer concentrirten Auflöſung eines kalihaltigen Salzes, z. B. des Salpeters, ſchwefelſ. Kalis ꝛc. einen Niederſchlag von Weinſtein hervorbringt; auch wird ſich beim allmählichen Zuſetzen einer concentrirten Kaliauflöſung derſelbe Präcipitat in kleinen ſpießigen Kryſtallen abſetzen. Winkler (Repert. d. Ph. XLVI. S. 468) empfiehlt zur Prüfung der Bernſteinſäure auf Weinſteinſäure das doppelt chromſ. Kali. Daſſelbe wird weder von reiner noch mit Öl verbundener Bernſteinſ. zerſetzt, dagegen ſehr lebhaft unter Dunkelfärbung, Kohlenſäureentwickelung und freiwilliger Temperaturerhöhung durch Weinſteinſäure, wenn ſie in wäßriger Löſung darauf wirkt. Beträgt der Weinſteinſäuregehalt nur wenig, ſo iſt die Färbung nur unbeträchtlich, und dabei auch zu berückſichtigen, daß durch das Öl der Säure ſelbſt zuweilen etwas Bräunung der Flüſſigkeit entſtehen kann. Zitronenſäure ſchlägt die Bleizuckerauflöſung weiß nieder, der Niederſchlag löſt ſich aber ſchnell in Ätzammoniak auf.

Ammonium succinicum. Succinas ammoniacus.
Bernſteinſaures Ammoniak.

Das neutrale bernſteinſaure Ammoniak läßt ſich nur in flüſſiger Form darſtellen; denn beim Verdunſten ſeiner wäſſerigen Auflöſung verflüchtigt ſich ein Theil Ammoniak und das ſich dann in ſäulenförmigen Kryſtallen abſcheidende Salz iſt ſaures bernſteinſaures Ammoniak. Im verdünnten Zuſtande iſt das neutrale Salz unter den Namen **Liquor Ammonii Succinici, Spiritus Cornu Cervi succinatus** officinell. Die gewöhnlichſte Bereitung dieſes Arzneimittels beſteht darin, daß man die officinelle Bernſteinſäure mit rectificirtem Hirſchhorngeiſt ſättigt, die Auflöſung filtrirt und unter obigem Namen aufbewahrt. Nach dieſer Methode wird aber ein Präparat von nicht ſtets gleichem Salzgehalt gewonnen, weil der Hirſchhorngeiſt nie von gleichem Salzgehalt iſt. Zweckmäßiger erſcheint die Vorſchrift der Pr. Ph., welche darin beſteht, 1 Theil Bernſteinſ. in 8 Th. Waſſer aufzulöſen, dieſe Auflöſung mit trocknem zu Pulver zerriebenem Hirſchhornſalz genau zu ſättigen, hierauf die neutrale Flüſſigkeit durch ein mit Waſſer genäßtes Filter von Druckpapier zu ſeihen und in gut verſtopften Gläſern aufzubewahren. Da die vorgeſchriebene Menge Säure immer eine beſtimmte Menge Ammoniak zur Sättigung erfordert, ſo muß das auf dieſe Weiſe bereitete Präparat von ſtets gleichem Salzgehalt ausfallen.

Wenn Bernſteinſäure und kohlenſ. Ammoniak (Hirſchhornſalz) ſich zum bernſteinſ. Ammoniak verbinden, ſo entweicht die mit dem Hirſchhornſalz verbundene Kohlenſäure gasförmig; zugleich ſcheidet ſich aber auch das brenzliche Öl, ſowohl das der Bernſteinſ. als das dem Hirſchhornſalz anhängende, größtentheils ab, ſammelt ſich in Tropfen auf der neutraliſirten Flüſſigkeit ſchwimmend an und bleibt dann auf dem mit Waſſer genäßten Filter zurück. Ein Theil des Brenzöls wird jedoch von der Salzauflöſung aufgelöſt und ertheilt derſelben den ſie auszeichnenden eigenthümlichen Geruch und Geſchmack.

Die bernſteinſaure Ammoniakflüſſigkeit beſitzt eine helle, weingelbe Farbe, riecht zugleich nach Bernſteinöl und Hirſchhornöl, hat einen bitterlich ſalzigen kühlenden Geſchmack, wird mit der Zeit, vorzüglich ſchnell beim Einfluß des Lichts und der Luft, bräunlich gefärbt, und verflüchtiget ſich in der Wärme. Ihr ſpec. G. beträgt 1,045—1,055. Auf Zuſatz einer Eiſenoxydauflöſung gibt ſie einen braunrothen flockigen Niederſchlag (bernſteinſ. Eiſen), der aber nicht entſteht, wenn die Flüſſigkeit Weinſteinſ. enthält. Der bernſteinſ. Ammoniakflüſſigk. wird zuweilen eine Auflöſung des mit Bernſtein- und Hirſchhornöl verſetzten eſſig- oder weinſteinſauren Ammoniaks ſubſtituirt; das eſſigſaure Salz zeigt ſich, wenn die auf den 3ten Theil verdunſtete Flüſſigkeit nach Zutröpfelung von Vitriolöl Eſſigſäure durch den Geruch bemerkbar macht; das weinſteinſ. Ammoniak aber iſt daran zu erkennen, daß zugeſetzte concentrirte Kaliauflöſung Weinſtein ausſcheidet, und daß, wenn die Flüſſigkeit zur Trockne verdampft und erhitzt wird, unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs der verbrennenden Weinſteinſäure eine poröſe Kohle zurückbleibt, während die reine Bernſteinſäureſalzauflöſung nur eine höchſt unbedeutende Menge von den

öligen Theilen derſelben herrührende Kohle zurückläßt. Beigemengte ſchwefel- und ſalzſaure Salze werden durch die auf zugeſetzte ſalzſaure Baryt- und Silberauflöſung entſtehenden, in verdünnter Salpeterſäure unlöslichen, weißen Niederſchläge entdeckt. Übrigens darf die bernſteinſ. Ammoniakflüſſigkeit Curcumapapier und Lakmuspapier nicht verändern, auch mit Alkohol verſetzt weder eine Trübung erleiden noch einen Niederſchlag abſetzen.

Acidum sulphuricum. Acidum Vitrioli. Oleum Vitrioli. Schwefelſäure. Vitriolſäure. Vitriolöl.

Die Schwefelſäure findet ſich zuweilen, jedoch nur ſelten, im freien Zuſtande in der Natur, gewöhnlich in Waſſer aufgelöſt; man hat ſie indeſſen auch in feinen Nadeln in einer Höhle des Ätna angetroffen, und der in Amerika vorkommende ſogenannte Eſſigfluß enthält neben etwas Salzſäure ſo viel freie Schwefelſäure, daß das Waſſer dieſes Fluſſes ſo ſauer iſt, daß keine Fiſche darin leben können, ja die Ausdünſtungen deſſelben den Augen ſo nachtheilig ſind, daß dieſe ſchmerzhaft angegriffen werden. Am häufigſten kommt die Schwefelſäure an Baſen gebunden vor, namentlich mit Kalk, Baryt, Kali, Natrum, Eiſenoxyd 2c. Aus ihren Beſtandtheilen, dem Schwefel und Sauerſtoff, entſteht die Schwefelſäure bei Behandlung des Schwefels mit Salpeterſäure oder Königswaſſer, beim Verwittern der meiſten Schwefelmetalle, bei Einwirkung der ſalpetrigen Säure auf die mit Waſſer verbundene ſchweflige Säure und wenn feuchte Schwefelblumen der Luft lange ausgeſetzt bleiben. Die Schwefelſäure wird fabrikmäßig bereitet; im Handel kommen von ihr zweierlei Arten vor: die rauchende ſächſiſche, das ſächſiſche oder Nordhäuſer Vitriolöl, dann die nicht rauchende engliſche Schwefelſäure.

Die Darſtellung des Nordhäuſer Vitriolöls geſchieht durch Glühhitze aus dem vorher in ſchwefelſaures Eiſenoxyd umgeänderten Eiſenvitriol. Der Vitriol wird daher zuerſt in offenen flachen Gefäßen ſo lange unter ſtetem Umrühren einer gleichförmigen Hitze ausgeſetzt (calcinirt), bis er in ein weißgelbes oder rothgelbes Pulver verwandelt worden iſt. In dieſem Zuſtande hat er nun alles Waſſer verloren, was ſich, ohne ihn zu zerlegen, abſcheiden läßt, auch hat ſich der größte Theil ſeines Oxyduls hiebei durch Aufnahme von Sauerſtoff aus der Luft in Oxyd verwandelt, ſo daß der geröſtete Vitriol jetzt aus einem Gemenge von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul und ſchwefelſ. Eiſenoxyde beſteht. Der auf dieſe Weiſe vorbereitete Vitriol wird nun noch warm geſtoßen, durchgeſchlagen und in irdene, birnförmige, beſchlagene Retorten oder in ſteinerne Krucken gefüllt, wovon mehrere zugleich in einem Galeerenofen eingelegt werden. Bei der nun beginnenden Erhitzung des Vitriols oxydirt ſich der noch unveränderte Antheil deſſelben jetzt ebenfalls, aber auf Koſten der Schwefelſäure zu Oxydſalz, wobei die zerlegte Schwefelſäure als ſchweflige Säure entweicht, und Waſſer mit Schwefelſäure verbunden in die vorgelegte Vorlage übergeht. Dieſe überdeſtillirte ſchwache

Schwefelſäure führt den Namen Vitriolſpiritus (Spiritus Vitrioli), und iſt beſonders aufzubewahren. So wie die Entwickelung der ſchwefligen Säure aufhört, iſt auch der rückſtändige Vitriol ganz in baſiſch ſchwefelſaures Eiſenoxyd verwandelt worden, das aber noch mit einem gewiſſen Antheil Waſſer verbunden bleibt. Bei ſtärkerer Hitze, die zuletzt bis zum Glühen der Retorten verſtärkt werden muß, wird nun auch das baſiſche ſchwefelſaure Eiſenoxyd zerſetzt, und die Schwefelſäure geht in Dampfgeſtalt, zum Theil waſſerfrei, zum Theil mit Waſſer verbunden, als Schwefelſäurehydrat über, wo ſie ſich zu einer rauchenden Säure condenſirt. In den irdenen, kühl zu haltenden Vorlagen wird ein wenig Waſſer oder engliſches Vitriolöl vorgeſchlagen, weil ſich ſonſt die Dämpfe der übergehenden Säure nicht gehörig ſchnell verdichten würden. Nach einiger Abkühlung des Ofens wird die Säure ſogleich aus den Vorlagen in große ſteinzeugene Krüge zum Verſenden eingefüllt, während andere Arbeiter die Retorten aus dem Ofen nehmen und neue ſchon gefüllt bereit ſtehende dafür einlegen. In den Retorten findet ſich jetzt das braunrothe Eiſenoxyd, dem immer noch etwas Schwefelſäure anhängt und deshalb einen noch ziemlich zuſammenziehenden Geſchmack beſitzt; es wird mit dem Namen Kolkothar des Vitriols (Caput mortuum vitrioli) bezeichnet. Ehemals wurde es durch wiederholtes Auswaſchen mit Waſſer von aller Säure befreit, als ausgeſüßte Vitriolerde (Terra vitrioli dulcis) zum Arzneigebrauch aufbewahrt, jetzt aber wird es nur noch als eine Malerfarbe unter dem Namen Braunroth, Engliſchroth gebraucht.

Die Bereitung der nicht rauchenden engliſchen Schwefelſäure geſchieht durch Verbrennung des Schwefels auf Koſten der atmoſphäriſchen Luft. Da aber der Schwefel ſich hiebei, und ſelbſt wenn er in Sauerſtoffgas verbrannt wird, nur bis zur ſchwefligen Säure (eine niederere Oxydationsſtufe des Schwefels als die Schwefelſäure) oxydirt, ſo wendet man die ſalpetrige Säure als vermittelnden Körper an, um der ſchwefligen Säure den zu ihrer Umſtaltung in Schwefelſäure nothwendigen Sauerſtoff ſchneller zuzuführen. Man vermengt daher den Schwefel mit ⅛ Salpeter und verbrennt das Gemenge in meiſt aus Bleiplatten zuſammengeſetzten Behältern (Bleikammern), deren Boden mit Waſſer bedeckt iſt. Durch die beim Verbrennen des Schwefels erzeugte Hitze zerſetzt ſich zugleich die Säure des Salpeters in Sauerſtoffgas und Salpetergas, welches letztere ſich bei ſeinem Auftreten mit dem Sauerſtoff der Luft zu dampfförmiger ſalpetriger Säure verbindet. Schweflige und ſalpetrige Säure wirken im trockenen Zuſtande nicht aufeinander; ſo wie aber Waſſer mit hinzukommt, und ſich beide Gasarten condenſiren, entzieht die ſchweflige Säure der ſalpetrigen Säure Sauerſtoff, verwandelt ſich in Schwefelſäure, die ſich in dem vorhandenen Waſſer auflöſt, während die ſalpetrige Säure wieder zu Salpetergas desoxydirt wird, welches nun aufs neue aus der umgebenden Luft Sauerſtoff in ſich aufnimmt, um dieſen wieder an die ſchweflige Säure überzutragen, ſo daß ſich der Proceß ſo oft erneuert, bis alle vorhandene ſchweflige Säure in Schwefelſäure verwandelt worden iſt. Man läßt dabei mitunter Waſſerdämpfe in die Bleikammer ſtrö-

men, damit die Säure verdichtet und niedergeſchlagen werde, öffnet nachher die Thür und das Ventil der Kammer, damit friſche Luft einſtröme, verbrennt hierauf eine neue Quantität Schwefel, und wiederholt dieſes alles ſo oft, bis das Waſſer auf dem Boden der Kammer ſo viel Säure aufgenommen hat, daß es ein ſp. Gew. von 1,15 bis 1,20 zeigt. In einigen Fabriken wird der Schwefel ohne Zuſatz von Salpeter verbrannt, und der ſalpetrigſ. Dampf aus rother rauchender Salpeterſ. erhalten, die in flachen Porcellanſchalen in der Bleikammer vertheilt iſt, oder man leitet das aus einem kochenden Gemiſche von Salpeterſ. und Zucker entwickelte Salpetergas in die Bleikammer, wobei noch als Nebenprodukt Sauerkleeſäure gewonnen wird. Die aus der Bleikammer abgelaſſene, noch ſehr verdünnte, Schwefelſ. wird zuerſt in Gefäßen von Blei bis zu 1,50 ſp. G. abgedampft, dann, da das Blei die jetzt erforderliche höhere Temperatur nicht ertragen kann, die Säure in große Retorten von Glas oder in Deſtillirkeſſel von Platin gezapft, und darin bis zu dem Punkt deſtillirt, daß, nachdem das loſer gebundene Waſſer nebſt noch vorhandener Salpeterſäure und Salzſ. übergegangen iſt, das Vitriolöl in weißen Neben zu verdampfen beginnt. Die ſo weit concentrirte Säure wird nach dem Erkalten in gläſerne Flaſchen oder ſteingutene Krüge gefüllt und als engliſches Vitriolöl verſchickt. Ein Theil der Schwefelſ. verbindet ſich mit dem Kali des zerſtörten Salpeters zu ſchwefelſ. Kali, das größtentheils am Boden liegen bleibt. Eine neue Bereitungsart der Schwefelſäure hat Peregrine Philipp (Pogg. Ann. XXIV. 610) angegeben; er leitet nemlich ein Gemenge von atmoſphäriſcher Luft und ſchwefligſaures Gas, letzteres gebildet durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies, durch glühende Röhren von Platin oder Porcellan, welche Platinſchwamm oder Stückchen von feinem Platindraht enthalten. Von da wird das Gas in mit Quarzſtücken gefüllte Bleiciſternen geleitet, welche erſtere durch darauf tropfendes Waſſer beſtändig naß erhalten worden, ſo daß dadurch die gebildete Säure condenſirt wird.

Die Nordhäuſer Schwefelſäure beſitzt eine weiße Farbe, die jedoch gewöhnlich bräunlich (von etwas organiſcher Materie) iſt, hat eine dickflüſſige ölartige Conſiſtenz, ein ſpec. Gewicht von 1,850, das zuweilen bis auf 1,890 ſteigt; ſie riecht zwar erſtickend, aber nicht auf die entfernteſte Weiſe ſchwefligt, vorausgeſetzt daß ſie nicht durch verbrennliche Subſtanzen braungefärbt worden und ſich dadurch etwas ſchweflige Säure gebildet hat, und wirkt ätzend zerſtörend auf alle brennbaren, zuſammengeſetzten Körper. Sie gefriert ſchon bei einigen Graden unter dem Eispunct zu waſſerhellen Kryſtallen, und ſtößt in Berührung mit der Luft einen weißen Rauch aus. Die nordhäuſer Schwefelſ. beſteht aus 2 verſchiedenen Modificationen von Schwefelſäure, nemlich aus waſſerfreier und waſſerhaltender Schwefelſäure (Schwefelſäurehydrat). Erhitzt man die rauchende Schwefelſ. in einer Retorte, an deren Hals eine mit Eis umgebene, ganz trockne Vorlage (jedoch ohne alle Verkittung) anſchließt, ſo geht die waſſerleere Schwefelſ. ſchon bei gelinder Wärme in weißen Dämpfen über, die ſich in der Vorlage zu einer weißen kryſtalliniſchen, dem Asbeſt ähnlichen, Maſſe verdichtet. Bei ſo lange

fortgeſetzter Erhitzung, als noch weiße Dämpfe übergehen, erſcheinen zuletzt durchſichtige, eisähnliche Kryſtalle, die ſtarres Schwefelſäurehydrat mit dem geringſten Verhältniſſe von Waſſer ſind. Die waſſerfreie Schwefelſäure bildet feine, federartige und ſternförmig zuſammengehäufte weiße, undurchſichtige Nadeln, iſt zähe, ſchwer zu durchſchneiden, läßt ſich zwiſchen den Fingern wie Wachs kneten, erregt aber bei etwas längerem Handhaben eine bis ins innerſte gehende ſtechende Empfindung. Ihr ſpec. Gew. beträgt 1,954. Sie iſt bei + 10 bis + 15° R. in verſchloſſenen Gefäßen noch ſtarr, ſchmilzt erſt bei + 20 zu einer Flüſſigkeit, die dünner iſt, als gewöhnliches Vitriolöl. Sie läßt ſich am beſten in einem Glas mit eingeriebenem Stöpſel aufheben, in welches man ſie, nachdem ſie flüſſig geworden, gießt. Bei etwas höherer Temperatur verwandelt ſie ſich in einen farbloſen Dunſt, der Lakmus nicht röthet. An der Luft erzeugt ſie einen ſtarken erſtickenden Rauch, welcher daher rührt, daß ſie, indem ſie ſich verflüchtiget, mit der Feuchtigkeit der Luft ein Hydrat bildet, welches weit weniger flüchtig iſt, als die waſſerleere Säure. Sie verkohlt ſchnell Holz, Papier und andere organiſche Subſtanzen, ſie iſt ferner ſehr ätzend und giftig, röthet aber Lakmus nur bei Zutritt von Feuchtigkeit. Phosphor entzündet ſich in den Dämpfen derſelben bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit. Der Schwefel wird von ihr aufgelöſt, und es entſteht damit eine braune, grüne oder blaue Flüſſigkeit; mit dem Indigo geht ſie eine kryſtalliniſche Verbindung ein. An der Luft zerfließt ſie allmählig ganz und wird zum gewöhnlichen Nordhäuſer Vitriolöl. Mit Waſſer erhitzt ſich die waſſerfreie Schwefelſ. außerordentlich ſtark; wirft man ein wenig von ihr in daſſelbe, ſo entſteht ein ähnliches Geräuſch, als wenn glühendes Eiſen in Waſſer gelöſcht wird; bei größeren Quantitäten erfolgt Feuererſcheinung mit Exploſion, wodurch die Gefäße, worin die Miſchung geſchieht, zertrümmert werden. Setzt man vorſichtig nur ſehr wenig Waſſer zu, ſo erhält man jene durchſichtigen Kryſtalle von etwas waſſerhaltender Säure, welche bei Vermehrung des Waſſers zu gewöhnlichem Nordhäuſer Vitriolöl werden. Steigt der Waſſergehalt auf 0,185, ſo entſteht die gewöhnliche concentrirte Schwefelſäure, die das aufgenommene Waſſer beim Erhitzen nicht wieder fahren läßt, ſondern unverändert verdampft. Läßt man die waſſerleere Säure in Dampfform durch eine glühende Porcellanröhre ſtreichen, ſo zerfällt ſie in 2 Volumtheile ſchwefligſaures Gas und 1 Volumtheil Sauerſtoffgas; ſie beſteht aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerſtoff. Schon Guyton (theor. und prakt. Grundſätze über die Säuren, überſetzt von Bourquet, Berl. 1796) erkannte den rauchenden Antheil der Nordhäuſer Vitriolſ. als waſſerfreie Schwefelſ., welches ſpäter von Döbereiner beſtimmter nachgewieſen wurde. Fourcroy hielt das Nordh. Vitriolöl für eine Miſchung aus ſchwefliger Säure und Schwefelſäure, weil er in einer durch organiſche Subſtanzen gefärbten Säure ſchweflige Säure gefunden hatte. Winterl (Prolusiones ad Chemiam saeculi decimi noni S. 77), ſo wie Vogel (Schweig. Journ. 4. B. S. 121) hielten die waſſerfreie Schwefelſäure für eine mit dem Säureprincip überſättigte Säure.

Die nach Abſcheidung der waſſerfreien Säure in der Retorte rückſtändige Schwefelſ. hat nun die rauchende Eigenſchaft verloren und iſt jetzt der aus dem Schwefel dargeſtellten engliſchen Schwefelſ., zufällige Beimengungen abgerechnet, völlig gleich. Beide enthalten einen Antheil (1 Atom) Waſſer chemiſch gebunden und ſind daher als ein Hydrat der Schwefelſäure anzuſehen. Dieſer Waſſergehalt, der ſich nur von der Säure trennt, wenn ſie mit einer ſtärkeren Baſis in Verbindung tritt, beträgt 18 $\frac{1}{2}$ pC. und läßt ſich leicht dadurch beſtimmen, daß man eine gewogene Quantität Schwefelſ. zu einer gleichfalls gewogenen Quantität geſchmolzenen Bleioxyds ſetzt, das im Überſchuß vorhanden ſeyn muß, das Gemenge dann erhitzt und das trockne ſchwefelſ. Blei wiegt. Der Gewichtsverluſt des Ganzen zeigt den Waſſergehalt der Säure an. Unter der Benennung concentrirte Schwefelſäure, auch blos Schwefelſäure oder Vitriolöl, wird immer dieſes Schwefelſäurehydrat verſtanden.

Die concentrirte Schwefelſ. gefriert erſt bei —34° R.; ihr ſpez. Gew. beträgt 1,85. Setzt man ihr noch eben ſo viel Waſſer zu, als ſie bereits als Hydrat enthält, ſo vermindert ſich ihr ſp. G. auf 1,78 und ſie gefriert dann ſchon bei 0 R. ganz zu großen Kryſtallen, die erſt bei + 6 R. zergehen. Dieſe Schwefelſäurekryſtalle mit der größten Menge von Kryſtallwaſſer ſind unter dem Namen des Eisöls (Oleum vitrioli glaciale) bekannt; man könnte ſie auch als das 3te Hydrat der Schwefelſäure bezeichnen. Die Schwefelſäure läßt ſich in rauchendes Nordhäuſer Vitriolöl umändern, wenn man ſie auf Eiſenoxyd gießt, und die Miſchung eine Zeit lang erhitzt, bis ein Theil des Waſſers abdeſtillirt iſt, dann bei neu angelegter Vorlage die Säure überdeſtillirt. Auch aus dem ſauren ſchwefelſauren Kali oder Natron geht beim Glühen Nordhäuſer Vitriolöl über, indem neutrale ſchwefelſaure Salze zurückbleiben. Selbſt bei der Deſtillation der gewöhnlichen Säure geht nach Gmelin zuletzt zuweilen eine gewiſſe Menge waſſerfreier Schwefelſ. über. Die Nordhäuſer Vitriolſäure iſt gewöhnlich mit Eiſenoxyd, Gyps, Erden, ſchwefliger Säure, organiſcher Materie ꝛc. verunreinigt, welche Beimengungen bisweilen 2—3 pC. am Gewichte der Säure betragen. Obwohl die Nordhäuſer Vitriolſäure höher im Preiſe ſteht, als die engliſche, ſo iſt ſie doch ſehr geſucht, da ſie in der Färberei zur Auflöſung des Indigo den Vorzug vor der engliſchen Säure behauptet.

Die engliſche Schwefelſäure iſt klar, farblos, von öliger Conſiſtenz, geruchlos, übrigens aber ganz mit der von der waſſerleeren Säure befreiten Nordhäuſer Schwefelſ. übereinkommend. Gewöhnlich hat ſie jedoch ein etwas geringeres ſp. Gew., wenn nicht alles Waſſer, welches ſie mehr enthält, als zu ihrem Beſtehen als Hydrat erforderlich iſt, verdunſtet worden iſt. Sie kann mit mancherlei Stoffen verunreinigt ſeyn, ſo mit Salz- oder Salpeterſäure, wenn das Abdampfen nicht weit genug fortgeſetzt wurde, mit ſchwefelſ. Kali, mit Bleioxyd, von den Gefäßen herrührend, das ſich beim Verdünnen der S. mit Waſſer als ſchwefelſ. Bleioxyd abſcheidet, dann mit den in dem Waſſer, welches die Bleikammer enthält, befindlichen Salzen, welche

durch die Concentration der Schwefelſ. mit concentrirt worden ſind. Sehr häufig enthält der Schwefel Arſenik, wo dann beim Verbrennen deſſelben die erzeugte Schwefelſ. mit arſeniger S. oder Arſenikſäure verunreiniget wird. Dieſe höchſt gefährliche Beimiſchung, die zuerſt Martius sen. (Schw. Journ. 3, 363) bemerkte, findet ſich jetzt häufig in der käuflichen Schwefelſäure und macht nothwendig, daß man ſie jedesmal nach der unten angegebenen Weiſe prüft, ehe man ſie zu irgend einem Gebrauch verwendet. Auch Selen, Titan, Kalk ꝛc. hat ſich in der Schwefelſ. gefunden. Die ſehr mit ſchwefelſ. Kali verunreinigte S., hat oft ein ſp. G. von 1,90. Zum mediziniſchen Gebrauch muß die Schwefelſäure durch Deſtillation gereinigt werden. Dieſe Arbeit iſt aber ſchwierig auszuführen, weil die Deſtillation eine hohe Temperatur erfordert, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelöſten Stoffe zu Boden fallen, wodurch ein ſtoßweißes Kochen entſteht, das entweder die Retorte zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zerſprengt, indem bei jedem Stoß eine Menge heißer Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben wird. Das Stoßen der Säure kann zwar durch einige Glasſplitter, oder noch beſſer durch zuſammengewickelten Platindraht, welchen man mit in die Retorte legt, verhindert werden; wenn aber, nachdem ein Theil der Säure überdeſtillirt iſt, ein Theil der aufgelöſten Subſtanzen ſich ausſcheidet und auf den Boden abſetzt, ſo hilft das Platin nicht mehr. Den erwähnten üblen Umſtänden läßt ſich jedoch dadurch vorbeugen, daß man die Retorte ſo in ein Sandbad ſtellt, daß auf dem Boden der Kapelle ſich viel Sand befindet, zwiſchen den Wänden der Retorte und der Kapelle dagegen nur ein kleiner Zwiſchenraum vorhanden iſt; alsdann findet das Kochen der Säure nur von den Seitenwänden der Retorte aus ſtatt, und nicht vom Boden, auf welche Weiſe die Deſtillation ſowohl ſchnell, als ſicher vor ſich geht. Eine kleine gut abgekühlte gläſerne Retorte, die 3 bis 4 Pfund Säure faſſen kann, eignet ſich zur Reinigung der Schwefelſ. am beſten. Dieſelbe iſt mittelſt eines gläſernen Trichters, der mit einer langen Röhre verſehen iſt, bis etwas über die Hälfte ihres Raums mit der zu reinigenden S. anzufüllen und dann auf die eben erwähnte Weiſe auch ſo, daß ihr Hals abwärts hängt, ins Sandbad zu ſetzen; hierauf iſt eine reine trockene Vorlage unlutirt anzulegen, und dann der Inhalt der Retorte langſam durch Kohlenfeuer bis zum Sieden deſſelben zu erhitzen, doch darf die Erhitzung nicht ſo ſtark werden, daß ſich die Vorlage mit dicken Dämpfen erfüllt. Bei der Deſtillation der engliſchen Schwefelſ., wo dann eine ſolche zu wählen iſt, die beim Verdünnen mit Waſſer ſich nur wenig trübt, folglich nicht viel ſchwefelſ. Blei enthält, geht immer zuerſt etwas Waſſer über, das gewöhnlich ſchweflige Säure, Salz- oder Salpeterſäure enthält, weshalb die erſten Portionen des Deſtillats von dem folgenden durch Wechſeln der Vorlage getrennt werden müſſen. Dagegen geht bei Anwendung des Nordhäuſer Vitriolöls zuerſt die waſſerleere Schwefelſ. in der oben erwähnten Form in die Vorlage über, und ſo wie die Entwickelung dieſer Dämpfe nachläßt, hört auch das Kochen der Säure auf. Es iſt dann ebenfalls eine neue Vorlage anzulegen, und nun erſt durch vor-

ſichtig verſtärktes Feuer die eigentliche Deſtillation in Gang zu bringen, die ſo lange bei beiden Säuren fortzuſetzen iſt, bis der Rückſtand nur noch ohngefähr $\frac{1}{12}$ der angewandten Menge der Säure beträgt. Das Deſtillat iſt jetzt reine concentrirte Schwefelſäure (Acidum sulphuricum rectificatum), der Rückſtand in der Retorte enthält dagegen die der rohen Säure beigemengten fixen Stoffe. Eine mit Arſenik verunreinigte Schwefelſäure eignet ſich jedoch nicht zur Rektification, da wegen der Flüchtigkeit des Arſeniks dieſer größtentheils mit übergehen und der Säure beigemengt bleiben würde.

Die concentrirte Schwefelſ. zieht das Waſſer begierig an, in welcher Form es ihr auch dargeboten werden mag; ſie ſchmilzt Eis und nimmt Waſſer aus der Luft auf, welches das 6fache ihres Gewichts, ja in ganz feuchter Luft ſogar das 15fache, betragen kann; die Schwefelſ. gehört daher unter die beſten Luftrocknungsmittel. Bei Vermiſchung der Schwefelſ. mit Waſſer erfolgt eine große Temperaturerhöhung, ſo daß durch ſchnelles Hineingießen der Säure ins W. die Flüſſigkeit zum Theil mit Explosion umhergeſchleudert, oder das Gefäß, wenn es von Glas iſt, zerſprengt wird. Dieſe Erhitzung iſt ſo ſtark, daß das W., indem es ſich mit der Säure miſcht, an der Stelle, an welcher es geſchieht, anfängt zu ſieden; daher der Ton kommt, welcher dabei entſteht und dem ähnlich iſt, welchen glühendes Eiſen, in Waſſer getaucht, bewirkt. Höchſt gefährlich würde es ſeyn, das W. zur S. zu gießen. Das Zugießen der Säure zum W. darf daher nur in kleinen Antheilen und unter öfterem Umſchütteln des Gefäßes geſchehen; ſchneller und ohne Gefahr kann die Vermiſchung geſchehen, wenn das W. mit einem Glasſtabe in eine wirbelnde Bewegung geſetzt und die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel gegoſſen wird, wobei die Vereinigung der S. mit dem W. nicht am Glaſe ſelbſt, ſondern mitten in der Flüſſigkeit erfolgt; auch hat die S. hierbei keine Zeit zu Boden zu ſinken. Auf eine andere Weiſe läßt ſich die Vereinigung der Säure mit Waſſer auch ſo bewerkſtelligen, daß man die Säure zuerſt in das Gefäß gießt, und dann an den Wänden des geneigten Gefäßes das Waſſer in einem dünnen Strahl vorſichtig herunterlaufen läßt, wo dann das ſpec. leichtere Waſſer die obere Schicht einnimmt und ſich ganz allmählig mit der die untere Schicht bildenden Säure verbindet. Bei der Vermiſchung der Schwefelſäure mit Waſſer erleiden beide Stoffe eine Verdichtung, weshalb Wärme frei wird und das ſpecifiſche Gewicht der Säure durch die Verdünnung mit Waſſer in einem geringern Verhältniſſe abnimmt, als es die Rechnung angibt. Werden 4 Theile Vitriolöl mit 1 Th. Eis oder Schnee, beide von der Temperatur 0 R., vermengt, ſo erfolgt augenblickliches Schmelzen des Eiſes oder Schnees unter Erhöhung der Temperatur auf + 80 R. Dagegen ſinkt beim Vermengen von 4 Th. Eis mit 1 Th. Vitriolöl die Temperatur der Miſchung bis auf — 20 R. herab, weil in dieſem Falle das feſte Waſſer von der Säure Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüſſig zu werden, ganz ſo, wie es geſchieht, wenn ſich Salze in Waſſer auflöſen. Wird verdünnte Schwefelſäure deſtillirt, ſo geht anfangs nur Waſſer über, und erſt, wenn die rückſtändige Säure zum Hydrat gewor-

den iſt, deſtillirt ſie unverändert als ſolches in die Vorlage. Erhitzt man aber die Schwefelſäure in einem offenen Gefäße von einer Materie, durch welche ſie keine Zerſetzung erleiden kann, z. B. in einer Porcellanſchale, oder einem Platintiegel, ſo verdampft ſie in dicken, weißen Dämpfen, die ſich aber nicht als ſaure Dämpfe verhalten; denn Lakmuspapier, ſowohl feucht, als trocken, mitten in die Dämpfe gehalten, erleidet keine Veränderung der Farbe. (Klaproth und Wolfs chemiſches Wörterbuch 4. B. S. 668).

Die meiſten Metalle, ſo wie andere brennbare Stoffe, zerlegen die Schwefelſäure theilweiſe, wenn ſie damit erhitzt werden; die Säure tritt einen Antheil Sauerſtoff an jene Subſtanzen ab und wird zu ſchwefliger Säure desoxydirt. Bei den Metallen entſteht dann ein ſchwefelſaures Metalloxyd, indem der Theil der Schwefelſ., der nicht zerſetzt wurde, mit der Salzbaſis in Verbindung tritt, welche das Metall mit dem Sauerſtoff des einen Theils der Säure erzeugte. Einige Metalle, wie Gold, Platin, Scheel ꝛc., wirken gar nicht auf die Schwefelſ. ein. Wenn verdünnte Schwefelſ. mit ſolchen Metallen in Berührung kommt, welche fähig ſind, das Waſſer in der Glühhitze zu zerlegen, namentlich mit Eiſen, Zink ꝛc., ſo erſetzt hier gleichſam die Schwefelſ. die Stelle der Glühhitze; das Waſſer, mit dem die Säure gemiſcht iſt, wird zerſetzt, es entbindet ſich Waſſerſtoffgas, und die Säure löſt das gebildete Oxyd zu einem ſchwefelſ. Salze auf. Die gänzliche Zerlegung der Schwefelſäure in ihre beiden Grundſtoffe geſchieht nur dann, wenn ſie in ganz entwäſſertem Zuſtande, wie ſie in Verbindung mit Salzbaſen vorkommt, und wo ſie eine größere Feuerbeſtändigkeit erhalten hat, mit Kohle, Phosphor, Waſſerſtoff ꝛc. glühend behandelt wird.

Die Schwefelſäure hat aber auch die merkwürdige Eigenſchaft, einige einfache Stoffe, nemlich Selen, Tellur und Silber, bei gewöhnlicher Temperatur aufzulöſen, ohne dieſelben vorher zu oxydiren. Gepulvertes Tellur wird vom Vitriolöl ohne Gasentwickelung vollkommen aufgelöſt; Waſſer ſcheidet es daraus wieder als Metall aus. Daſſelbe geſchieht mit Selen, welches ſich mit ſchön grüner Farbe auflöſt. Schwefel wird aber nur von der waſſerleeren Schwefelſäure unverändert aufgelöſt; mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelſ. erhitzt wird derſelbe zur ſchwefligen Säure oxydirt, die Schwefelſ. aber ſelbſt in ſchweflige S. verwandelt. Die Schwefelſäure iſt ſehr ätzend für organiſche Stoffe. Kommt weißes Vitriolöl mit einer vegetabiliſchen Subſtanz, z. B. Zucker, Gummi ꝛc., in Berührung, ſo wird die Säure braun, endlich ſchwarz, und jene Subſtanzen verlieren ihren organiſchen Bau; ſie werden erweicht und gleichſam aufgelöſt. Es ſcheidet ſich aus ihnen Kohle ab, und die Säure iſt, nachdem jene Veränderungen hervorgebracht worden ſind, wäſſerig geworden, und enthält auch meiſtens etwas Eſſigſäure. Die große Verwandtſchaft, welche die Schwefelſ. zum Waſſer hat, ſtört das Gleichgewicht der Beſtandtheile der organiſchen Subſtanz, und macht, daß ein Antheil Sauerſtoff und Waſſerſtoff derſelben ſich zu Waſſer verbinden, das die Schwefelſ. verdünnt, wobei Kohlenſtoff ſich ausſcheidet, der die Säure dunkel färbt; der übrige Kohlenſtoff tritt aber mit dem übrigen Waſſer- und

Sauerſtoff des organiſchen Körpers in einem ſolchen Verhältniß zuſammen, daß Eſſigſäure entſteht. Die Schwefelſäure erleidet, außer daß ſie durch das gebildete Waſſer verdünnt worden, weiter keine Veränderung; die Gränze ihrer Wirkung iſt die Sättigung mit Waſſer. Ähnliche Wirkungen bringt die Schwefelſ. auf thieriſche Körper zuwege, nur ſind die Erſcheinungen verwickelter, da zugleich auch Ammoniak gebildet wird. Die ätzende Wirkung der Säure auf die Haut und die dadurch entſtehenden heftigen Brände gehören hieher; es bildet ſich auf Koſten des Gewebes der Haut Waſſer, Ammoniak und Kohle, wodurch eine gänzliche Zerſtörung der verbrannten Theile entſteht, welche ſich durch einen ſchwarzbraunen Schorf anzeigt, der ſich als ein fremder Körper abſcheidet. Sobald aber bei Einwirkung der Schwefelſäure auf organiſche Subſtanzen Wärme mit ſtatt findet, ſo erfolgt die Zerſetzung nicht allein raſcher, ſondern die Schwefelſäure ſelbſt erleidet eine Zerſetzung, ſie tritt Sauerſtoff an die organiſchen Stoffe ab und verwandelt ſich ſelbſt in ſchweflige Säure. Bleibt weißes Vitriolöl längere Zeit mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung, ſo wird es allmählich braun von den aus der Atmoſphäre angezogenen organiſchen Ausflüſſen. Schon am Sonnenlichte färbt ſich die Säure etwas bräunlich von einer kleinen Menge durch Desoxydation gebildeter ſchwefliger Säure. Die gefärbte Vitriolſäure läßt ſich durch bloßes Kochen wieder entfärben, weil bei der hohen Temperatur ſowohl die ſchweflige S. als auch der aus der organiſchen Subſtanz herrührende Kohlenſtoff durch weitere Zerſetzung der Schwefelſäure zu Kohlenoxydgas oxydirt, entweicht. Auch kann die gefärbte Schwefelſäure durch etwas wenig hineingetröpfelte Salpeterſäure entfärbt werden, wo bei ſtatt findender Erhitzung der färbende Stoff durch den Sauerſtoff der Salpeterſ. in Waſſer und Kohlenſäure verwandelt wird, während die desoxydirte Salpeterſäure als Salpetergas entweicht.

Mit Alkohol und Waſſer verbindet ſich die Schwefelſäure in allen Verhältniſſen; erſterer wird aber dabei mehr oder weniger verändert. Eine Miſchung von 1 Th. rektifizirter Schwefelſäure mit 5 Theilen Waſſer bildet die officinelle verdünnte Schwefelſ., den ſogenannten Vitriolſpiritus (Acidum sulphuricum dilutum; Spiritus Vitrioli). In dieſem verdünnten Zuſtande iſt die Schwefelſ. nicht mehr ätzend, wirkt auch auf die organiſchen Stoffe entweder gar nicht verändernd ein, oder letztere werden in andere Arten der organiſchen Materie verwandelt, wie z. B. Amylum in Schleim und dieſer dann in Zucker. Die waſſerleere Schwefelſäure beſteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerſtoff = 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerſtoff. Mit den Baſen bildet die Schwefelſ. die ſchwefel- oder vitriolſauren Salze. Sie hat gegen die meiſten Salzbaſen unter allen Säuren die größte Verwandtſchaft, daher ſie zur Abſcheidung ſehr vieler Säuren von den Salzbaſen dient. Nur in der Glühhitze wird ſie durch Phosphor- und Boraxſäure aus ihren Salzen getrennt, ſo wie durch Sauerkleeſäure aus ihrer Verbindung mit Kalkerde bei gewöhnlicher Temperatur. Mit den Alkalien verbindet ſie ſich zu neutralen und zu ſauren Salzen; mit den alkaliſchen Erden aber nur zu neutralen und

mit den Erden und Metalloxyden zu neutralen und einigen baſiſchen Salzen. Mit manchen Metalloxyden bildet ſie auch ſaure Salze, die oft bei ihrer Auflöſung in Waſſer in baſiſche und ſehr ſaure Verbindungen zerfallen. Die ſauren ſchwefelſauren Alkalien ſind leichtlöslich, die neutralen ſchwefelſ. Salze größtentheils in Waſſer löslich, die baſiſchen aber alle unlöslich oder doch ſehr ſchwer auflöslich in Waſſer. Die ſchwefelſ. Kalkerde, Strontianerde und vorzüglich das ſchwefelſaure Bleioxyd ſind nur wenig löslich. Faſt unauflöslich in Waſſer iſt die ſchwefelſaure Baryterde, desgleichen in Salpeterſäure, aber auflöslich in Vitriolöl. Alle in Waſſer aufgelöſte ſchwefelſaure Salze geben mit Auflöſungen von Baryt und Bleioxydſalzen weiße Niederſchläge von ſchwefelſaurer Baryterde oder ſchwefelſ. Bleioxyd. Letzteres Salz iſt in nicht zu ſehr verdünnter Salpeterſäure auflöslich. In Waſſer unauflösliche ſchwefelſaure Salze (ſchwefelſaure Baryterde ausgenommen) löſen ſich in Salzſäure auf und werden dann durch Chlorbariumauflöſung als ſchwefelſaure Baryterde gefällt. Die alkaliſchen neutralen und die alkaliſch erdigen ſchwefelſauren Salze werden, mit Ausnahme des ſchwefelſauren Ammoniaks, welches flüchtig iſt, in der Hitze nicht zerſetzt. Das ſaure ſchwefelſaure Kali und Natrum laſſen in der Glühhitze den 2ten Antheil der Säure theils als rauchende nordhäuſer Vitriolſäure, theils in ſchweflige Säure und Sauerſtoffgas zerſetzt, fahren. Die Verbindungen der Schwefelſäure mit Erden und Metalloxyden werden in der Hitze zerlegt. Die letztern Verbindungen heißen gewöhnlich Vitriole im Allgemeinen. In Alkohol ſind die meiſten ſchwefelſauren Salze unauflöslich, daher auch ein Gemiſch von 6 Th. abſ. Alkohol und 1 Th. Schwefelſ. kein kohlenſ. Salz zerſetzt. Schüttet man zu einer wäſſerigen Auflöſung derſelben Alkohol, ſo ſcheiden ſie ſich kryſtalliniſch aus. Mit Kohle geglüht, werden die ſchwefelſauren Salze, mit Ausnahme des ſchwefelſauren Ammoniaks, reduzirt, und unter Entwickelung von kohlenſaurem- oder Kohlenoxydgas meiſtens in Schwefelmetalle umgewandelt, wie die ſchwefelſ. Salze der fixen Alkalien, alkaliſchen Erden und vieler ſchweren Metalle; oder der Schwefel entweicht größtentheils oder ganz, wie bei den erdigen ſchwefelſauren Salzen; ähnlich zerlegend wirkt auch der Waſſerſtoff auf die ſchwefelſauren Salze, wenn er durch eine glühende Röhre geleitet wird, in welcher ſich ein ſchwefelſaures Salz befindet, wobei ſich zugleich aus dem Sauerſtoff der Salzbaſis und dem Waſſerſtoff des Gaſes Waſſer erzeugt. Verdünnte wäſſerige Löſungen ſchwefelſaurer Alkalien und alkaliſcher Erden ſcheinen durch darin vertheilte organiſche Stoffe in Schwefelmetalle verwandelt zu werden, woraus ſich erklärt, daß manche Mineralwaſſer durch Zerſetzung des in ihnen aufgelöſten Gypſes Schwefelwaſſerſtoffgehalt zeigen können.

Die reine Schwefelſäure iſt waſſerhell, geruchlos, beſitzt das angegebene ſpec. Gewicht, und verflüchtigt ſich in einem Platintiegel erhitzt, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Eine unreine Säure wird gewöhnlich ſchon durch Waſſer getrübt, noch mehr aber beim Sättigen der vorher mit deſtill. Waſſer verdünnten Säure mit Alkalien. Entſteht hiebei ein Niederſchlag, ſo

nimmt derſelbe, wenn er bleihaltig iſt, durch aufgegoſſene wäſſerige Hydrothionſ. eine braunſchwarze Farbe an; enthält er aber Eiſenoxyd, ſo wird ſeine Auflöſung in verdünnter Salzſäure durch Blutlaugenſalz blau gefärbt erſcheinen. Enthält die Schwefelſäure Thonerde oder Kalkerde, ſo ſcheiden ſich dieſe ebenfalls bei der Sättigung der verdünnten S. mit Alkali aus; erſtere wird von Ätzlauge aufgelöſt, letztere aber aus ihrer Auflöſung in Salpeterſ. durch Sauerkleeſalz gefällt. Iſt die Schwefelſäure mit Selen verunreinigt, ſo ſcheidet ſich dieſes als ein rothes Pulver aus, wenn die Säure mit Alkohol verdünnt wird. Salpeter und Salzſäure können ebenfalls der Schwefelſäure beigemengt ſeyn; erſtere gibt ſich zu erkennen, wenn beim Digeriren der Schwefelſ. mit Kupferfeile ſich Salpetergas entwickelt, letztere, die Salzſäure, aber verwandelt ſich in Chlor, das ſich verflüchtigt und durch den Geruch bemerken läßt, wenn eine dergleichen Säure enthaltende Schwefelſ. mit Braunſteinpulver erwärmt wird. Schwefelſaures Kali bleibt beim Verdunſten der Säure im Rückſtande, und kann daran erkannt werden, daß deſſen Auflöſung auf zugeſetzte Weinſteinſäure nach einiger Zeit Weinſteinkryſtalle ausſcheidet. Eine jetzt häufig vorkommende höchſt gefährliche Beimiſchung iſt der Arſenik, der ſowohl als arſenige Säure, als auch als Arſenikſäure in der Schwefelſäure gefunden worden iſt. Die Arſenikſäure bleibt beim Verdampfen der Schwefelſ. im Rückſtande, der dann auf glühende Kohlen geworfen, den bekannten Knoblauchgeruch entwickelt; auch kann ſie in Waſſer aufgelöſt und durch Schwefelwaſſerſtoffgas als Schwefelarſen dargeſtellt werden. Die arſenige Säure (weißer Arſenik) läßt ſich jedoch nach Dulk (Berliner Jahrbuch XIX. Abth. 1. S. 247) am beſten auf folgende Weiſe entdecken: Man verdünnt 1 Unze der zu prüfenden Säure mit einer gleichen Menge deſtillirten Waſſers, überſättigt die Säure mit kohlenſaurem Kali (wobei ſich die Erhitzung bis zum Kochen der Maſſe ſteigert), bringt die breiartig gewordene Maſſe auf ein Filter, wäſcht dieſelbe mit kleinen Mengen kalten deſt. Waſſers aus, ſäuert das Waſchwaſſer mit Salzſäure an und läßt nun Schwefelwaſſerſtoffgas durchſtrömen. Bei vorhandener arſenigen Säure entſteht ſogleich eine gelbe Trübung, und Schwefelarſen fällt zu Boden. Eine ſolche arſenikhaltige Schwefelſäure iſt vor der Anwendung zu irgend einem pharmaceutiſchen Gebrauch nach vorheriger Verdünnung mit Waſſer durch Schwefelwaſſerſtoff von Arſenik zu befreien, und das Waſſer nachher durch Erwärmen wieder zu entfernen. Beim Einkauf der rohen Schwefelſäure hat man noch darauf zu achten, daß nicht das 3te Hydrat derſelben, welches ſchon bei 0 R. in Kryſtallen anſchießt, untergeſchoben werde.

Der Schwefel iſt mehrerer Verbindungsſtufen mit dem Sauerſtoff fähig. In der Schwefelſ. iſt er mit dem Maximum von Sauerſtoff verbunden. Niedrigere Oxydationsſtufen des Schwefels ſind: die Unterſchwefelſäure, ſchweflige Säure und unterſchweflige Säure.

Die ſchweflige Säure (**Acidum sulphurosum**), welche aus 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerſtoff beſteht, bildet ſich beim Verbrennen des Schwefels in atmoſphäriſcher Luft oder in Sauerſtoffgas, desgleichen beim Erhitzen

des Schwefels mit mehreren Metalloxyden, und wenn concentrirte Schwefelſäure über Subſtanzen erhitzt wird, welche derſelben einen Theil ihres Sauerſtoffs (nemlich 1 At. deſſelben) zu entziehen im Stande ſind. Sie iſt bei gewöhnlicher Preſſion und Temperatur Gas. Am leichteſten erhält man ſie, wenn man gleiche Theile Kupfer oder Queckſilber und Vitriolöl in einer Retorte mit einander bis zum Kochen erhitzt, und das ſich entbindende Gas über Queckſilber auffängt. Die eine Hälfte der Schwefelſäure gibt hiebei ein Drittel ihres Sauerſtoffs an das Metall ab, wird dadurch zu ſchwefliger Säure, welche gasförmig entweicht, und das gebildete Oxyd verbindet ſich mit der anderen Hälfte der Schwefelſ. zu einem ſchwefelſauren Salze. In großer Menge läßt ſich auch das ſchwefligſaure Gas, aber mit kohlenſaurem Gas vermengt, gewinnen, wenn man zur Zerlegung der Schwefelſäure Holz oder Kohle anwendet. Man vermiſcht zu dieſem Zweck in einer Retorte gepulverte Holzkohle mit ſo viel Vitriolſäure, daß die Maſſe nur feucht erſcheint. Beim Erhitzen derſelben, das bis zur Trockne des Inhalts der Retorte fortgeſetzt werden kann, entwickelt ſich ein gleichförmiger Strom eines Gaſes, welches aus 2 Vol. Schwefligſäuregas und 1 Vol. Kohlenſäuregas beſteht. Das auf dieſe Weiſe erhaltene ſchwefligſ. Gas eignet ſich vorzüglich zur Darſtellung der ſchwefligſauren Salze; denn leitet man daſſelbe in eine Auflöſung von einem kohlenſauren Salze, ſo bilden ſich ſaure kohlenſaure Salze und ſchwefligſaure Salze; da aber die ſchweflige Säure eine größere Verwandtſchaft zu den Baſen hat, als die Kohlenſäure, ſo wird beim fernern Einſtrömen des Gaſes die Kohlenſäure durch die ſchweflige Säure vollſtändig ausgetrieben, ſo daß in der Flüſſigkeit nur ſchwefligſaure Salze zurückbleiben.

Das ſchwefligſaure Gas iſt farblos, beſitzt den eignen durchdringenden erſtickenden Geruch des brennenden Schwefels, der ſo heftig iſt, daß es, unmittelbar in die Naſe fahrend, großen Schmerz verurſacht, und hat einen ſchwach ſäuerlichen Geſchmack. Es iſt weder zum Athmen tauglich noch fähig, brennbare Stoffe in ſich brennen zu laſſen. Deshalb dient brennender Schwefel dazu, den zuweilen in den Schornſteinen ſich entzündenden Ruß augenblicklich zu erſticken. Eingeathmet reizt das ſchwefl. Gas zum Huſten und bewirkt in größerer Quantität Erſtickung; in geringer Menge der atmoſphäriſchen Luft beigemengt, iſt es vollkommen unſchädlich. Gegen den von ſchwefligſ. Dämpfen in den Respirationswerkzeugen erzeugten Reiz empfiehlt Hänle (Buch. Rep. I. 14) das Einathmen von Dämpfen rauchender Salpeterſäure als das beſte Beſänftigungsmittel. Es röthet die Lakmustinktur, ſo wie den Veilchenſaft anfangs, zerſtört dann aber die Farbe ganz und wird vom Kalkwaſſer verſchluckt, ohne daß dieſes trübe wird, indem die entſtandene ſchwefligſaure Kalkerde in Waſſer auflöslich iſt. Verſchiedene vegetabiliſche und animaliſche Stoffe werden durch die ſchweflige Säure entfärbt, indem die Säure dem Farbeſtoff entweder Sauerſtoff entzieht, und ſo die Farbe zerſtört wird, oder indem ſie ſich damit verbindet und farbloſe Verbindungen bildet, die durch andere Stoffe wieder zerlegt werden. Dieſer letzte Fall tritt bei der durch die ſchweflige Säure gebleichten Roſe ein, wo die Schwefelſäure, indem ſie die

ſchweflige Säure austreibt, die Farbe wiederum herſtellt. Andere durch die ſchweflige Säure entfärbte Stoffe erhalten auch ſchon dadurch ihre Farbe wieder, daß ſie eine Zeitlang der freien Luft ausgeſetzt ſind. Beim Bleichen der wollenen Zeuge mit ſchwefliger S. (dem ſogenannten Schwefeln) tritt aber der erſte Fall ein, wo durch die ſchweflige S. die Farbe ganz zerſtört wird. Trocknes ſchwefligſ. Gas erleidet, mit trocknem Sauerſtoffgas gemengt, keine Veränderung; wird aber 1 Volum ſchwefliger S. und 1 Vol. Sauerſtoffg. mit hygroskopiſch feuchtem Platinmohr in Berührung gebracht, ſo verdichten ſich beide Gasarten zu rauchender Schwefelſäure. Trocknes Schwefelwaſſerſtoffgas und ſchweflige S. wirken gleichfalls nicht auf einander; in Berührung mit Waſſer zerſetzen ſie ſich jedoch ſogleich, indem Schwefel ſich ausſcheidet und Waſſer ſich bildet. Durch ſtarken Druck und Erkältung geht das ſchwefligſ. Gas in eine waſſerhelle Flüſſigkeit über von 1,43 ſpec. Gew., die bei —10° kocht und beim raſchen Verdunſten ſo große Kälte erregt, daß dadurch Queckſilber, ja ſogar Alkohol zum Gefrieren gebracht werden kann. Wird die gasförmige ſchweflige S. in verſchloſſenen Gefäßen einem heftigen Feuer ausgeſetzt, ſo verwandelt ſie ſich zum Theil unter Abſcheidung von Schwefel in vollkommene Schwefelſäure. Die ſchweflige Säure beſitzt ferner eine gährungs- und fäulnißwidrige Kraft; ſchon einige Blaſen ſchwefligſ. Gaſes, die man in Moſt ſtreichen läßt, ſind hinreichend, deſſen Gährung zu verhüten. Man ſchützt daher gegohrne weinartige Flüſſigkeiten, als Wein, Bier, vor der Eſſiggährung dadurch, daß man ſie auf Fäſſer füllt, die vorher mit Schwefel eingebrannt ſind, wodurch die atmoſphäriſche Luft verjagt und der Raum mit ſchwefliger Säure erfüllt wird.

Zum Waſſer hat das ſchwefligſ. Gas eine große Anziehung, ſo daß es nicht allein von kaltem, ſondern auch von heißem Waſſer, doch langſamer, verſchluckt und mit ihm zu wäſſeriger ſchwefliger Säure wird. So abſorbirt auch das Eis die gasförmige ſchweflige S. und ſchmilzt augenblicklich. Um die wäſſerige ſchweflige Säure darzuſtellen, läßt man das ſchwefligſ. Gas gleich bei der Entwicklung in kaltes deſtill. Waſſer treten, bis dieſes damit geſättigt iſt. In früheren Zeiten wurde die wäſſerige ſchweflige Säure, die den Namen flüchtiger Schwefelgeiſt (spiritus sulphuris per Campanam) führte, durchs Verbrennen des Schwefels unter einer feuchten Glasglocke dargeſtellt, wobei die ſich bildende ſchweflige S. in Verbindung mit den wäßrigen Dünſten ſich an den Wänden der Glocke zu Tropfen verdichtete und in die darunter geſtellten Gefäße abfloß. Der Schwefelgeiſt läßt ſich auch leicht auf die Weiſe erhalten, daß man eine Unze Vitriolöl mit einer Drachme Schwefel eine Viertelſtunde kocht, und dann die goldgelbe Löſung mit 6 Unzen Waſſer verdünnt. Die wäſſerige ſchweflige Säure beſitzt den Geruch des Gaſes und einen ſauern ſchweflichten Geſchmack. An der Luft nimmt ſie Sauerſtoff auf und verwandelt ſich in Schwefelſäure. Sie gefriert bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt des Waſſers, ohne daß die gasförmige Säure entweicht, wird ſie aber in einem pneumatiſchen Apparat ſtark erhitzt,

ſo entbindet ſich ſchwefligſaures Gas, und es bleibt eine trübe, Schwefelſäure nebſt ausgeſchiedenem Schwefel enthaltende Flüſſigkeit, zurück.

Von den ſchwefligſauren Salzen war früher nur das ſchwefligſaure Kali unter dem Namen Stahls Schwefelſalz (Sal sulphuratum Stahlii) als Arzneimittel gebräuchlich. Dieſes Salz wurde aber nicht direkt aus der ſchwefligen Säure und dem Kali bereitet, ſondern auf die Weiſe dargeſtellt, daß man mit Kaliauflöſung getränkte Leinwand in einer Glasglocke aufhing, in derſelben Schwefel verbrannte, die Leinwand nachher mit Waſſer auswuſch, und aus der Lauge durch Verdunſten das Salz in Kryſtalle brachte. Das oben beim Salpeter erwähnte, mit dem Namen Glaſers Polychreſtſalz bezeichnete Salz iſt ein mit ſchwefelſ. Kali vermengtes ſchwefligſaures Kali. Das ſchwefligſaure Kali iſt in Waſſer leicht auflöslich, hat einen bitterlich-ſtechend-ſchwefligen Geſchmack und verwandelt ſich an der Luft durch Aufnahme von Sauerſtoff in ſchwefelſaures Kali.

Unterſchwefelſäure bildet ſich beim Durchleiten der ſchwefligen Säure durch in Waſſer vertheiltes Braunſteinpulver, wo die ſchweflige Säure Sauerſtoff aus dem Braunſtein aufnimmt und ſich zur Unterſchwefelſäure, zum Theil auch zur Schwefelſäure oxydirt. Beide gebildete Säuren verbinden ſich mit dem zu Oxydul desoxydirten Braunſtein zu Salzen, die in der Flüſſigkeit aufgelöſt ſind, die man nun durch überſchüſſig zugeſetztes Barytwaſſer in Barytſalze verwandelt. Die ſchwefelſaure Baryterde ſcheidet ſich hiebei nebſt dem Manganoxydul aus, während die unterſchwefelſaure Baryterde in der überſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Durch Verdunſten wird letzteres Salz zum Kryſtalliſiren gebracht, dann wieder in wenig Waſſer aufgelöſt, durch zugetröpfelte Schwefelſäure der Baryt als Schwerſpath niedergeſchlagen, die Flüſſigkeit, welche nun die in Freiheit geſetzte Unterſchwefelſäure aufgenommen hat, von dem Niederſchlag abfiltrirt und durch behutſames Verdunſten bis zu einem ſpec. G. von 1,347 gebracht. Die Unterſchwefelſäure erſcheint als eine waſſerhelle, geruchloſe, ſtark ſaure Flüſſigkeit, die beim Erhitzen in ſchweflige Säure und Schwefelſäure zerfällt und eben dieſer Zerſetzung wegen ſich nicht weiter als zu dem angegebenen ſp. G. concentriren läßt. Sie beſteht aus 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerſtoff.

Unterſchweflige Säure erzeugt ſich, wenn man Zink oder Eiſenfeilſpäne in wäßriger ſchwefliger Säure auflöſt, wo ſich das Metall durch Aufnahme von 1 At. Sauerſtoff aus der Säure oxydirt und die ſchweflige S. in unterſchweflige S. verwandelt, die ſich ſogleich mit dem entſtandenen Oxyd zu einem Salz verbindet. Sie läßt ſich nicht iſolirt darſtellen, ſondern zerfällt, wenn man ihre Salze mit einer ſtärkeren Säure behandelt, ſogleich in Schwefel und ſchweflige Säure. Ihre Beſtandtheile ſind 1 At. Schwefel und 1 At. Sauerſtoff.

Schwefelſaure officinelle Salze.

Ammoniacum sulphuricum. Sulphas ammoniacus. Sal. ammoniacum secretum Glauberi. Schwefelſaures Ammoniak. Glaubers geheimer Salmiak.

Das ſchwefelſaure Ammoniak wird zwar nicht mehr als Arzneimittel angewandt, dient aber zur fabrikmäßigen Darſtellung des Salmiaks und wird auch zur Ausſcheidung des Ammoniaks benutzt. Es iſt durch Sättigung der Schwefelſäure mit ätzendem oder kohlenſaurem Ammoniak und durch behutſames Verdunſten der neutralen Lauge in plattgedrückten prismatiſchen Kryſtallen darzuſtellen, die an der Luft etwas feucht werden und ſich in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem W., aber nicht im Alkohol, auflöſen. Der Geſchmack dieſes Salzes iſt ſcharf bitterlich; in der Hitze ſchmilzt es zuerſt in ſeinem Kryſtallwaſſer, iſt dieſes verdunſtet, ſo verflüchtigt ſich Ammoniak, dann ſublimirt ſich ſchwefligſaures und wenig ſchwefelſaures Ammoniak, zugleich entbindet ſich auch Waſſer und Stickgas, da ein Theil der Säure und des Ammoniaks ſich zerſetzen und der Sauerſtoff der Säure mit dem Waſſerſtoff des Ammoniaks zu Waſſer zuſammentritt, der Stickſtoff des letztern aber gasförmig entweicht. Im Großen wird das aus dem gefaulten Urin oder durch trockne Deſtillation der Knochen gewonnene unreine kohlenſaure Ammoniak durch Behandlung mit Eiſenvitriol oder Gyps in ſchwefelſaures Ammoniak verwandelt. Das ſchwefelſaure Ammoniak läßt ſich auch mit Schwefelſäure überſättigen und bildet dann ein in unregelmäßigen Schuppen kryſtalliſirendes Salz, das an der Luft zerfließt und ſich noch leichter als das neutrale Salz in Waſſer auflöſt.

Kali sulphuricum. Sulphas kalicus. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus. Schwefelſaures Kali. Doppelſalz. Vitrioliſirter Weinſtein.

Das ſchwefelſaure Kali findet ſich in der Aſche der meiſten Pflanzen, daher es auch der rohen Pottaſche in ziemlich bedeutender Menge beigemengt iſt. Es macht ferner einen Beſtandtheil einiger thieriſchen Flüſſigkeiten und mancher Mineralwaſſer aus. In bedeutender Menge wird es bei verſchiedenen chemiſchen Arbeiten als Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei Ausſcheidung der Bitterde aus dem Bitterſalz mittelſt kohlenſ. Kali, bei Bereitung der Salpeterſ. ꝛc., ſo daß man nicht nöthig hat, es unmittelbar aus ſeinen Beſtandtheilen zuſammenzuſetzen. Letzteres kann jedoch leicht geſchehen, wenn man verdünnter Vitriolſäure ſo lange eine Auflöſung des kohlenſauren Kalis zuſetzt, bis das Aufbrauſen nachläßt und die erhaltene neutrale Salzlauge zur Kryſtalliſation befördert; oder man gießt zu einer heißen Auflöſung des Eiſenvitriols ſo lange eine ebenfalls heiße Kaliauflöſung, als noch ein Niederſchlag entſteht, von welchem dann ſogleich die noch warme Lauge abzugießen

und durchs Verdunſten derſelben das durch Austauſch der Beſtandtheile beider Salze entſtandene ſchwefelſaure Kali zum Anſchießen zu bringen iſt. Das im Handel vorkommende Doppelſalz wird größtentheils aus dem bei Bereitung der Salpeterſäure in der Retorte bleibenden Rückſtand gewonnen, den man in Waſſer auflöſt, die Auflöſung, welche überſchüſſige Säure enthält, mit Kali ſättigt und zur Kryſtalliſation befördert. Desgleichen läßt ſich auch der Rückſtand von der Reinigung der Pottaſche durch Auflöſen in kochendem Waſſer auf vitrioliſirten Weinſtein benutzen, und eben ſo kann derſelbe aus der bei Zerſetzung des Bitterſalzes mittelſt kohlenſauren Kalis über der ausgeſchiedenen Bittererde ſtehenden Flüſſigkeit durchs Verdunſten derſelben gewonnen werden. Immer aber muß das käufliche Salz, wenn es zum medizinischen Gebrauch beſtimmt iſt, durch nochmaliges Auflöſen in ſeinem 4fachen Gewichte kochenden Waſſers und nachheriges Kryſtalliſiren gereinigt werden. Nur das gut kryſtalliſirte und ſehr weiße rohe ſchwefelſaure Kali iſt nach vorherigem Waſchen mit kaltem Waſſer ohne weiteres Umkryſtalliſiren zum Arzneigebrauch anzuwenden.

Das ſchwefelſaure Kali kryſtalliſirt beim langſamen Verdunſten ſeiner Auflöſung in doppelt 6ſeitigen Pyramiden, kommt aber gewöhnlich in zuſammenhängenden Stücken vor, die aus lauter wenig zu unterſcheidenden Kryſtallen zuſammengeſetzt ſind. Öfters iſt bei der Kryſtalliſation dieſes Salzes, vorzüglich bei Nachtzeit, ein Leuchten bemerkbar. Die Kryſtalle verändern ſich nicht an der Luft; ihr ſpec. G. iſt 1,73, der Geſchmack iſt ſcharf bitterlich, ſalzig. Das Salz löſt ſich ſchwer im kalten, leichter im kochenden Waſſer; 9 Theile deſſelben erfordern bei 0° 100 Th. Waſſer zur Auflöſung. Im Alkohol iſt es ganz unauflöslich. Soll das ſchwefelſaure Kali Flüſſigkeiten beigemengt werden, ſo iſt es nicht kochend darin aufzulöſen, ſondern blos, fein gepulvert, damit zu ſchütteln; denn da es zum größten Theil ſich während des Erkaltens der Flüſſigkeit herauskryſtalliſirt, ſo können die ſcharfen feſten Kryſtalle beim Einnehmen leicht Blutſpeyen und andere üble Zufälle erregen (Dörffurts Apothekerb. 2. Abth. S. 1146). Im Feuer kniſtern die Kryſtalle und kommen erſt bei ſtarker Glühhitze in Fluß; nur bei anhaltender heftiger Gluth verflüchtigt es ſich endlich unzerſetzt. Mit Kieſelerde ſchmilzt es zu Glas, indem es zugleich zerſetzt wird und ſeine Schwefelſäure zum Theil als ſchweflige Säure verliert. Durch Glühen mit Kohle im bedeckten Tiegel verwandelt es ſich in erſtes Schwefelkalinm, indem der Kohlenſtoff dem Kali und der S. ſämmtlichen Sauerſtoff entzieht, worauf der Schwefel und das Kalium mit einander in Verbindung treten. Mehrere Säuren entziehen dem ſchwefelſ. Kali die Hälfte der Baſis und verwandeln es in ſaures ſchwefelſ. Kali. Es beſteht aus gleichen Atomen Kali und Schwefelſäure, ohne Kryſtallwaſſer zu enthalten.

Ein reines ſchwefelſaures Kali muß völlig farblos, neutral und feuerbeſtändig ſeyn. Seine Auflöſung im Waſſer darf durch Ätzlauge, Silbervitriolauflöſung, Schwefelwaſſerſtoffſäure und Blutlauge nicht gefällt, getrübt oder gefärbt werden. Ein mit Zinkvitriol verunreinigtes ſchwefelſ. Kali, wel-

ches zuweilen im Handel vorkommt, wird in Waſſer aufgelöſt durch zugeſetzte kohlenſaure Kaliauflöſung weiß gefällt, der entſtandene Präcipitat (kohlenſ. Zinkoryd) aber durch Ätzammoniakflüſſigkeit wieder aufgelöſt.

Verbinden ſich 2 At. Schwefelſ. mit 1 At. Kali, ſo entſteht das doppelt oder ſaure ſchwefelſ. Kali (Bisulphas kalicus, Kali sulphuricum acidum), das als Nebenprodukt bei Bereitung der Salpeterſ. erhalten wird, wenn man auf 1 At. Salpeter 2 At. Vitriolſ. einwirken läßt. Direct kann es aus ſeinen Beſtandtheilen zuſammengeſetzt werden, wenn man 49 Vitriolöl mit dem doppelten Gewicht Waſſer verdünnt, in der ſauren Flüſſigkeit 87,2 Th. ſchwefelſaures Kali auflöſt, und die Auflöſung in einer Porcellanſchale entweder zur Kryſtalliſation oder bis zur Trockne abdampft. Desgleichen entſteht dieſes Salz, wenn man 7 Th. Vitriolöl mit 7 Th. Waſſer vermiſcht und ſo ſchnell, als es das Aufwallen der Miſchung zuläßt, 4 Theile zerriebenes kohlenſaures Kali hinzuſchüttet, wo es ſchon während des Erkaltens der Flüſſigkeit in Kryſtallen anſchießt.

Das ſaure ſchwefelſ. Kali bildet Prismen, die an der Luft auf der Oberfläche ſchwach verwittern. Sein Geſchmack iſt ſtark ſauer, faſt beißend; es kommt in der Hitze leicht in Fluß und fließt, wenn alles Waſſer verdunſtet iſt, wie Öl. Es erfordert zur Auflöſung 2 Theile kaltes Waſſer, von kochendem aber nur etwas über die Hälfte ſeines Gewichts. Löſt man 1 Theil ſaures ſchwefelſ. Kali in 1½ Th. kochendem W. auf, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten ein Theil als einfach ſaures Salz heraus. Auch durch Alkohol wird aus der Auflöſung neutrales Salz gefällt. Das ſaure ſchwefelſaure Kali enthält 2 At. Kryſtallwaſſer. Dieſes Kryſtallwaſſer entläßt das Salz aber erſt in einer ſolchen Hitze, wobei es ſelbſt zerſetzt wird. Der 2te Antheil der Säure zerfällt dann zum Theil in Sauerſtoffgas und ſchweflige Säure, während der andere Theil als waſſerhaltende Säure abdeſtillirt. Als Rückſtand bleibt neutrales ſchwefelſaures Kali.

Natrum sulphuricum. Sulphas natricus. Sal mirabile Glauberi. Schwefelſaures Natrum. Glauberſalz.

Das Glauberſalz entſteht, wenn man verdünnte Schwefelſäure mit kohlenſaurem Natrum vollkommen ſättigt, die neutrale Lauge bis zum Salzhäutchen verdunſtet und dieſe dann der Kälte ausſetzt, wo das Salz in großen Kryſtallen anſchießt. Es kommt indeſſen ſchon in ſo großer Menge in der Natur fertig gebildet vor, wird auch als Nebenprodukt bei manchen chemiſchen Arbeiten ſo häufig erhalten, daß der Fall faſt nicht mehr eintritt, es direkt aus ſeinen Beſtandtheilen zuſammenſetzen zu müſſen. So findet es ſich als feſtes Mineral nahe an der Oberfläche der Erde, in der Gegend von Aſtracan auf dem Boden ausgetrockneter Seen, desgleichen in Lappland, in Sibirien und andern Ländern mehr. Viele Mineralquellen und Salzſoolen

enthalten es oft in bedeutender Menge, ſo daß es daraus durch Kryſtalliſation abgeſchieden wird. Der Pfannenſtein glauberſalzhaltiger Salzſoolen gibt durchs Auslaugen ebenfalls Glauberſalz; ſo werden auch die Mutterlaugen derjenigen Salinen, welche Bitterſalz enthalten, auf Glauberſalz benutzt, indem man ſie einige Grade unter 0 erkalten läßt, bei welcher Temperatur ſich Bitterſalz und Kochſalz gegenſeitig in Glauberſalz und ſalzſaure Talkerde zerſetzen. Als Nebenprodukt wird das Glauberſalz gewonnen bei Bereitung der Salzſäure aus Kochſalz mittelſt Schwefelſ., bei der Salmiakfabrikation aus ſchwefelſ. Ammoniak und Kochſalz, ſo wie bei Ausſcheidung der kohlenſ. Talkerde durch kohlenſ. Natrum. Auflöſungen von Alaun und Kochſalz, ſchwefelſaurem Eiſenoxyd und Kochſalz zerlegen ſich ebenfalls durch doppelte Wahlverwandtſchaft in Glauberſalz und ſalzſaure Alaunerde oder Eiſenchlorid. Wird ein Gemenge aus ſchwefelſ. Eiſenoxyd und Kochſalz in einem eiſernen Cylinder der Glühhitze unterworfen, ſo ſublimirt ſich Eiſenchlorid und auf dem Boden iſt das Glauberſalz zu einer Salzkruſte zuſammengebacken, auf welcher ſich noch eine Lage Eiſenchlorid befindet. Nachdem man letzteres abgenommen hat, löſt man das Glauberſalz in heißem W. auf, ſetzt der Auflöſung ſo lange Schwefelnatriumlöſung zu, als noch Schwefeleiſen niederfällt, filtrirt die Flüſſigkeit hell ab und befördert ſie zur Kryſtalliſation. Der Rückſtand von der Bereitung der Salzſäure iſt auf Glauberſalz zu benutzen, wenn derſelbe in einem irdenen Gefäße in der kleinſten Menge kochendem W. aufgelöſt und mit kohlenſ. Natrum vollſtändig geſättigt wird. Eben ſo erhält man aus der bei Bereitung der Magneſia abfiltrirten Flüſſigkeit, nach vorheriger Sättigung derſelben mit Schwefelſ. Glauberſalz. Das käufliche Salz muß jedoch, da es mit fremden Salzen verunreinigt vorkommt, durch Umkryſtalliſiren gereinigt und die Kryſtalle in mäßiger Wärme getrocknet werden. Es iſt am beſten an einem etwas feuchten Ort aufzubewahren. Enthält das Glauberſalz auch metalliſche Beimengungen, ſo iſt es in ſeinem aufgelöſten Zuſtande mit ſo viel Schwefelcalcium- oder Schwefelnatriumauflöſung zu verſetzen, als zur Fällung der metalliſchen Oxyde erforderlich iſt, wo dann die filtrirte Auflöſung durch Kryſtalliſation reines Glauberſalz liefert. Ein zu großer Zuſatz von Schwefelleber läßt ſich durch eine geſättigte Auflöſung von Chlorkalk beſeitigen, von welcher man der Salzauflöſung ſo viel hinzuſetzt, bis ſich der ſchwefliche Geruch verloren hat, ſie dann mit etwas Kohlenpulver aufkocht, filtrirt und zur Kryſtalliſation befördert.

Das Glauberſalz bildet große, durchſichtige ſechsſeitige Säulen mit geſtreiften Flächen und ſechsſeitigen Endſpitzen; aus großen Quantitäten Lauge ſchießen zuweilen Kryſtalle von ungewöhnlicher Größe an. Dieſes Salz hat einen kühlenden, hintennach etwas bitterlich ſalzigen Geſchmack, iſt unauflöslich im Alkohol, aber leicht auflöslich im Waſſer mit Kälteerzeugung. 100 Th. Waſſer nehmen bei 0 R. 12 Theile auf, bei 20° 100, bei 26, 322. Bei fernerer Erhitzung nimmt die Auflöslichkeit wieder ab, ſo daß bei 40 ſich nur 262 Theile in 100 W. löſen. Das Glauberſalz kann nur durch Abkühlen der Auflöſung kryſtalliſiren; wegen ſeiner großen Auflöslichkeit gibt es beim Ab-

dampfen der Auflöſung kein eigentliches Salzhäutchen, ſondern gerinnt, wenn das Abdampfen zu lange fortgeſetzt wird, zu einem unförmlichen Salzklumpen. Wenn man aber die heiße Auflöſung des Glauberſalzes bis zum Erkalten umrührt, ſo bildet es kleine ſpießige Kryſtalle, die öfters dem Bitterſalz beigemengt ſind. Das Glauberſalz enthält in kryſtalliniſchem Zuſtande 56,76 pC. Waſſer, kann aber auch aus einer warmen Auflöſung ohne Waſſer kryſtalliſiren, wie dieß der Fall iſt, wenn das Salz aus einer concentrirten Auflöſung bei einer Temperatur über 26′4 anſchießt. Die ſonderbare Erſcheinung, die das ſchwefelſ. Natrum zeigt, daß nemlich der Punkt der größten Löslichkeit bei ungefähr 26′4 ſtatt findet, und über und unter dieſer Temperatur die Löslichkeit abnimmt, hängt unſtreitig mit der Bildung des waſſerfreien Salzes zuſammen. Denn bis 26′4 iſt ein Körper, der Kryſtallwaſſer enthält, in der Auflöſung, jenſeits dieſer Temperatur iſt ein Körper ohne Kryſtallwaſſer, alſo eine andere Verbindung, aufgelöſt (Mitſcherlich Poggend. Ann. 1828. Nr. 1. S. 140). Es geſchieht zuweilen, daß, wenn die geſättigte Auflöſung des Glauberſalzes langſam bis zur gewöhnlichen Temperatur abkühlt, keine Kryſtalliſation des Salzes erfolgt, daß aber geringe Einflüſſe, namentlich Erſchütterung oder Hineinwerfen eines ſchon gebildeten Kryſtalls in die Lauge die Kryſtalliſation auf überraſchende Weiſe plötzlich hervorruft. Dieſe Verhinderung der Kryſtalliſation erfolgt aber nicht allein, wenn die Luft von der Salzauflöſung durch Verſchließen der die heiße Löſung enthaltenden Flaſche oder durch Bedecken der Flüſſigkeit mit Terpentinöl abgehalten wird, ſondern ſie hat ſelbſt dann zuweilen ſtatt gehabt, als die geſättigte Salzauflöſung in einem weiten Gefäße ruhig verkühlte. Anderemale trat die Kryſtalliſation auch bei ſorgfältiger Abhaltung der Luft ein, und überhaupt glückte der Verſuch bald und glückte bald nicht, ohne daß der Luftzutritt dabei von Einfluß zu ſeyn ſchien. So konnte auch manchmal die Auflöſung lebhaft und wiederholt geſchüttelt werden, ohne zu kryſtalliſiren; eben ſo bewirkte Hineinwerfen eines ſchon gebildeten Glauberſalzkryſtalls bald die Kryſtalliſation, anderemale wieder nicht (Ogden Centr. B. 1833. S. 74).

Das kryſtalliſirte Glauberſalz zerfließt ſchon bei mäßiger Wärme. Bei fortgeſetzter Einwirkung des Feuers verdunſtet das Waſſer, und das Salz bleibt als ein weißes Pulver zurück, welches dann erſt bei der Glühhitze in feurigen Fluß kommt, ohne flüchtig zu ſeyn oder zerlegt zu werden, denn nur erſt in ſtarker Weißglühhitze verflüchtigt es ſich unzerſetzt. An der Luft geht das Kryſtalliſationswaſſer gleichfalls, zugleich mit der Durchſichtigkeit des Salzes und ſeiner Form verloren, indem es nemlich nach und nach in ein weißes Pulver zerfällt, oder verwittert. Das zerfallene Glauberſalz (Sal Glauberi dilapsum. Natrum sulphuricum siccatum) erhält man leicht auf die Weiſe, daß man die zerkleinerten Kryſtalle auf mit Papier belegten Spanſieben zollhoch ausbreitet, und leicht bedeckt eine Zeitlang der Lufteinwirkung in der Sonnen- oder einer gemäßigten Stubenwärme ausſetzt, bis ſie völlig zu einem lockeren trocknen Pulver zerfallen ſind. Übergießt man das zerfallene Glauberſalz mit der Hälfte ſeines Gewichts Waſſers, ſo erſtarrt das Ge-

menge zu einer feſten Maſſe, welche Erſcheinung ehemals als ein chemiſches Wunderwerk angeſtaunt wurde. Das Glauberſalz kann durch Kohle in Schwefelnatrium verwandelt werden, wie das ſchwefelſaure Kali. Es ſchmilzt mit Kieſelerde in ſtarker Glühhitze zuſammen, ſo daß, wenn etwa gleiche Theile trocknes Glauberſalz und Kieſelerde zuſammengeſchmolzen werden, vollkommene Verglaſung entſteht. Die Schwefelſäure verflüchtigt ſich hiebei; auch ſoll ſich Stickgas mit entwickeln. Die Schmelzung des Gemenges aus Glauberſalz und Kieſelerde wird durch Zuſatz von Kohle ſehr befördert. Das Kali iſt der Schwefelſäure näher verwandt, als das Natrum; wenn man daher eine Löſung des ſchwefelſauren Natrum mit Ätzlauge zuſammenbringt, und zur Kryſtalliſation befördert, ſo ſchießt zuerſt ſchwefelſaures Kali an, und in der übrigen Lauge befindet ſich Ätznatrum. Noch leichter zerlegen ſich kohlenſaures Kali und ſchwefelſ. Natrum vermöge doppelter Wahlanziehung. Das ſchwefelſ. Natrum beſteht aus 1 At. Natrum, 1 At. Schwefelſ. und 10 At. Waſſer = 19,89 Natrum, 24,85 Schwefelſ. und 56,76 Waſſer. Es kann eine verſchiedene Menge Kryſtalliſationswaſſer aufnehmen; ſo enthält dasjenige, welches ſich aus der geſättigten Auflöſung in der Wärme kryſtalliſirt, 8 At. Kryſtallwaſſer.

Das Glauberſalz muß farblos und neutral ſeyn, in warmer Luft leicht zu einem ſchneeweißen Pulver zerfallen, mit Ätzkali zuſammengerieben, weder durch den Geruch, noch durch weiße Dämpfe, wenn ein mit Salzſäure befeuchteter Papierſtreif darüber gehalten wird, entweichendes Ammoniak bemerken laſſen, und in ſeiner wäſſerigen Löſung dürfen Ätzlauge und kohlenſaure Kalilöſung keinen Niederſchlag hervorbringen, ſonſt enthält es Bitterſalz oder Alaun. Kochſalz und ſalzſaure Bittererde werden durch ſchwefelſaure Silberauflöſung angezeigt. Metalliſche Verunreinigungen laſſen ſich durch Hydrothionſäure, Kaliumeiſencyanur und Gallustinktur entdecken. Eiſen- und Kupferoxyde geben dem Salze eine gelbliche oder grünliche Farbe. Bei Kupfergehalt entſteht in der Auflöſung durch hinzugetröpfelte Ammoniakflüſſigkeit eine hellblaue Farbe; auch nimmt ein in die Auflöſung geſtelltes, polirtes Eiſenſtäbchen einen kupfernen Überzug an. Bleihaltiges Glauberſalz trübt ſich bei der Auflöſung in Waſſer; es fällt Bleivitriol als ein weißes Pulver nieder, das, mit flüſſiger Hydrothionſäure übergoſſen, eine ſchwarzbraune Farbe annimmt.

Das Glauberſalz kann gleich dem ſchwefelſ. Kali noch 1 At. Säure aufnehmen, wo es dann das ſaure oder zweifach ſchwefelſaure Natrum darſtellt. Bei Bereitung der Salzſäure aus 1 At. Kochſalz mit 2 At. Vitriolöl wird es als Nebenprodukt gewonnen, desgleichen wird es auch erhalten, wenn man 7 Theile Schwefelſäure mit 10 Th. waſſerfreien Glauberſalzes in einem Porcellangefäß ſo lange erhitzt, bis das Gemenge nicht mehr kocht, ſondern ruhig fließt. Das Kochen entſteht durch das Entweichen des Waſſers der Schwefelſäure. Das ſaure ſchwefelſaure Natrum iſt in W. leicht löslich, es kryſtalliſirt aus der kochendheiß geſättigten Auflöſung beim Erkal-

ten in Prismen, gibt, der Glühhitze ausgeſetzt, waſſerfreie Schwefelſäure und geht dabei in einfach ſchwefelſaures Salz zurück.

Baryta sulphurica. Sulphas baryticus. Spathum ponderosum. Schwefelſaure Baryt- oder Schwererde. Schwerſpath.

Die ſchwefelſaure Baryterde kommt im Mineralreiche häufig vor, theils kryſtalliſirt (eigentlicher Schwerſpath), theils ungeformt, pulverig (Schwerſpatherde). Der kryſtalliſirte Schwerſpath weicht jedoch in ſeiner Geſtalt vielſeitig ab; theils bildet er geſchobene 4ſeitige Tafeln, theils iſt er dolch- oder ſäulenförmig, zuweilen auch kubiſch kryſtalliſirt, und iſt entweder undurchſichtig, oder halb oder ganz durchſichtig. Künſtlich wird die ſchwefelſaure Baryterde immer da erzeugt, wo Schwefelſäure oder ein ſchwefelſaures Salz mit Baryterde oder einem in Waſſer aufgelöſten Barytſalz in Berührung kommen, wo ſie als ein weißes Pulver erſcheint. Der natürliche Schwerſpath iſt der ſchwerſte unter allen Steinarten; ſein ſp. G. geht von 4, bis zu 4,5. Außer dem pulverförmigen fühlen ſich alle übrigen Schwerſpatharten weich und kalt an, geben aber wegen ihrer geringen Härte mit dem Stahl keine Funken. In Waſſer iſt der Schwerſpath faſt ganz unauflöslich; 43000 Th. Waſſer löſen nur einen Theil davon auf; eben ſo unauflöslich zeigt er ſich auch in verdünnten Säuren. Von Vitriolöl wird er aber in der Siedhitze aufgelöſt, fällt jedoch daraus als ein weißes Pulver zu Boden, wenn man der Auflöſung ſchnell W. zuſetzt. Die ſchwefelſäure Baryterde iſt geſchmacklos, nicht giftig; ſehr ſchwer ſchmelzbar, ſo daß ſie erſt in ſtarker Glühhitze in Fluß kommt, wobei ſie im Augenblick des Flüſſigwerdens einen phosphoriſchen Schein verbreitet. Wird der kryſtalliſirte Schwerſpath geglüht, wobei er kniſternd in kleine Stücke zerſpringt, und noch glühend in kaltem Waſſer abgelöſcht, ſo wird er mürbe und läßt ſich leichter pulvern. Durch Glühen mit Kohle verwandelt ſich die ſchwefelſaure Baryterde in Schwefelbarium, indem nemlich der Kohlenſtoff ſowohl der Säure als der Erde den Sauerſtoff entzieht.

Schwefelſäure und Baryterde haben gegenſeitig zu einander die größte Verwandtſchaft (nur die in der Rotanhiawurzel enthaltene Säure gibt mit Baryterde ein Salz, welches durch Schwefelſäure nicht gefällt wird), daher jedesmal ſchwefelſaure Baryterde entſteht, wenn Schwefelſäure oder ein ſchwefelſaures Salz mit Barytwaſſer oder einem aufgelöſten Barytſalz in Berührung kommt. Die Barytſalze ſind demnach die vorzüglichſten Reagentien auf Schwefelſäure. Geſchieht die Fällung der ſchwefelſ. Baryterde in neutralen Flüſſigkeiten von einer gewiſſen Conſiſtenz oder bei Anweſenheit eines Natrumſalzes, ſo ereignet ſich nach Berzelius oft der Fall, daß ſolche nicht niederſinkt, und daß ſie mit durch das Filtrum läuft, wenn man die Flüſſigkeit abzufiltriren verſucht. Dagegen ſinkt die ſchwefelſ. Baryterde ſchnell zu Boden, wenn die Flüſſigkeit ſehr verdünnt oder mit Säure überſetzt iſt, ſo

wie auch bei ſtarker Concentration der Flüſſigkeit. Wegen dieſer ſtarken Verwandtſchaft der Schwefelſ. zur Baryterde kann auch der Schwerſpath auf einer Seite durch keine Baſis allein, auf der andern durch keine Säure allein, zerlegt werden, ſondern die Zerlegung erfolgt nur vermittelſt doppelter Verwandtſchaft, wenn kohlenſaures Kali oder Natrum mit Schwerſpath in ſtarker Hitze geſchmolzen, oder letzterer mit einer Auflöſung jener kohlenſ. Alkalien längere Zeit unter beſtändigem Umrühren gekocht wird. Doch erfolgt die Zerſetzung ſowohl auf trocknem als auf naſſem Wege nicht vollſtändig, ſondern ein Theil Schwerſpath bleibt unzerſetzt. Die ſchwefelſaure Baryterde beſteht aus 1 At. Baryterde und 1 At. Schwefelſäure.

Zum pharmazeutiſchen Gebrauch muß immer ein weißer, nicht mit Quarz oder Metalltheilchen verunreinigter, auch nicht mit Säuren aufbrauſender, noch etwas Auflösliches an dieſelben abgebender Schwerſpath gewählt werden.

Eine Verwechſelung des Schwerſpaths mit Kalkſpath, Flußſpath oder Gyps läßt ſich folgendermaßen entdecken: Entſteht nach dem Glühen des dieſer Verwechſelung verdächtigen Schwerſpaths beim Übergießen mit Waſſer eine Erhitzung und beim Übergießen mit einer Säure ein Aufbrauſen, ſo war Kalkſpath vorhanden; entwickelt Schwefelſäure daraus beim Erwärmen einen ſauren erſtickenden Dampf, der in Glas ätzt, ſo iſt dies ein Beweis der Gegenwart von Flußſpath, und löſt ſich derſelbe in 500 Theilen kochendem Waſſer auf, bläht ſich auch bei ſtarkem Erhitzen auf und erhärtet nachher mit zugeſetztem Waſſer, ſo iſt demſelben Gyps untergeſchoben worden. Metallbeimiſchungen geben ſich zu erkennen, wenn man den Schwerſpath mit Salpeterſ. erhitzt, die abgegoſſene ſaure Flüſſigkeit mit Ammoniak beinahe ſättigt und dann Schwefelwaſſerſtoffgas einſtrömen läßt, wo gefärbte Niederſchläge entſtehen.

Calcarea sulphurica. Sulphas calcicus. Gypsum. Selenites. Schwefelſaure Kalkerde. Gyps. Selenit.

Die ſchwefelſaure Kalkerde wird in der Natur in beträchtlicher Menge angetroffen; ſie kommt ſowohl kryſtalliſirt, als auch in lockerer Form vor und macht große Gebirgslager aus. Dahin gehören der gemeine Gyps, der Gypsſpath, Alabaſter, Marienglas u. ſ. w. Unter dieſen aber gibt es einige, die nicht mit Schwefelſäure vollkommen geſättigt ſind, ſondern auch einige ProC. kohlenſauren Kalk enthalten, und daher mit Säuren aufbrauſen. Die ſogenannten harten Brunnenwaſſer enthalten alle Gyps aufgelöſt, der ihnen einen ſchwach faden erdigen Geſchmack ertheilt. Als Nebenprodukt wird die ſchwefelſaure Kalkerde erhalten bei der Ausſcheidung der Phosphorſäure aus gebrannten Knochen, bei Darſtellung der Weinſteinſäure, Zitronenſäure u. ſ. w. Wird zu Kalkwaſſer oder zu einer Auflöſung der Kalkerde in Salpeter- oder Salzſäure Schwefelſäure oder ein ſchwefelſaures Alkali geſetzt, ſo fällt,

iſt nur wenig Waſſer vorhanden, ſogleich ſchwefelſaure Kalkerde als ein weißes Pulver nieder, dagegen in verdünnten Auflöſungen ſich dieſelbe erſt beim Verdunſten der Flüſſigkeit nach und nach in kleinen Nadeln ausſcheidet.

Die ſchwefelſaure Kalkerde iſt ſchwerauflöslich im Waſſer; bei der Siedhitze erfordert ſie 470 Theile, bei gewöhnlicher Temperatur 500 Theile Waſſer zur Auflöſung. Die Auflöſung reagirt nach Hagen (S. chemiſche Zergliederung des Thurnſchen Waſſers 1789. S. 13) gegen Fernabuckpapier alkaliſch, indem ſie die rothe Farbe deſſelben in violett umändert. In Alkohol iſt ſie ganz unlöslich. Sie iſt an der Luft beſtändig, ohne zu zerfließen oder zu verwittern; je wärmer jedoch die umgebende Luft iſt, in deſto kürzerer Zeit verliert der vollkommen kryſtalliſirte Gyps die Durchſichtigkeit, nebſt dem größten Theil des Kryſtallwaſſers. In ſtärkerer Hitze läßt der Gyps, jedoch noch vor dem Glühen, ſein Kryſtallwaſſer unter kniſterndem Geräuſch fahren und zerfällt zu einem zarten Pulver, dem gebrannten Gyps (Gypsum ustum). Wird er in dieſem Zuſtande mit Waſſer zu einem Brei angerieben, ſo zieht er dieſes begierig ein und erhärtet in kurzer Zeit, ohne daß ſich jedoch bemerkbare Wärme entwickelt, zu einer mäßig harten Maſſe, welche wieder kryſtalliſirter Gyps iſt, wiewohl ohne regelmäßige Bildung. Der gebrannte Gyps dient daher zu Gypsfiguren, zum Mörtel, zu Stuckaturarbeiten, ſo wie zu einem feſten Kitt. Zu letzterem mengt man ihn mit Waſſer, oder mit Waſſer und eben ſo vielem Eierweiß zu einem dicklichen Teig an, der dann, auf Leinwand geſtrichen, um die zu verkittenden Gefäße gelegt wird. Bleibt der Gyps zu lange im Feuer, ſo verliert er die Eigenſchaft, mit dem Waſſer zu erhärten, und heißt dann todtgebrannter Gyps. Emmet (Berz. Jahresb. 14. S. 153) hat beobachtet, daß feinzerriebener ungebrannter Gyps, wenn man ihn mit der Löſung eines Kaliſalzes, z. B. ſchwefelſaurem, kohlenſaurem, weinſteinſaurem Kali, anrührt, wie mit Waſſer angemachter Gyps erhärtet, ſo daß die Maſſe zu gleichen Zwecken anwendbar iſt. Salpeter und Chlorkalium veranlaſſen die Erhärtung des Gypſes nicht, eben ſo wenig die Natrumſalze. In ſehr ſtarker Glühhitze ſchmilzt der Gyps endlich im Thontiegel zu einer glasähnlichen Maſſe, ohne jedoch ſeine Säure fahren zu laſſen. Der kryſtalliſirte Gyps beſteht aus 1 At. Kalkerde, 1 At. Schwefelſäure und 2 At. Waſſer. Waſſerleere ſchwefelſaure Kalkerde kommt als Anhydrit vor, der aber auch 1 PC. Kochſalz in ſeiner Miſchung enthält. Das Marienglas, Fraueneis (Glacies Mariae, Lapis specularis) wird gewöhnlich von weißer Farbe, bisweilen auch mannichfaltig gefärbt und, obgleich ſelten, mit Regenbogenfarben ſpielend gefunden; es iſt in dünnen Stücken biegſam durchſichtig, aber unelaſtiſch, im Innern ſtark und ſpiegelflächig glänzend, gewöhnlich von Perlmutterglanz, ſelten jedoch von Glasglanz. Es dient noch jetzt in Rußland zu Fenſterglas. Der Alabaſter (Alabastrum), der ſelten einfärbig vorkommt, wird zu Bildſäulen und Gefäßen verarbeitet, zuweilen auch noch nebſt dem Fraueneis als Arzneimittel aus den Apotheken verlangt.

Die Kalkerde geht in der Verwandtſchaft zur Schwefelſäure den Alkalien und der Talkerde vor, ſteht aber der Baryterde in dieſer Beziehung nach.

Wird daher Kalkwaſſer mit ſchwefelſaurem Kali in einem verſchloſſenen Gefäße erhitzt, ſo entſteht Gyps und die Flüſſigkeit hält Ätzkali aufgelöſt. Aus der Auflöſung des Gypſes ſchlägt aber kohlenſaures Kali ſogleich kohlenſaure Kalkerde nieder, indem beide Salze einander durch doppelte Wahlverwandtſchaft zerſetzen.

Magnesia sulphurica. Sulphas magnesicus. Sal amarum. Sal anglicum. Schwefelſaure Talk- oder Bittererde. Schwefelſaure Magneſia. Bitterſalz. Engliſches Salz.

Dieſes Salz kommt ſehr häufig in der Natur vor. Theils wittert es in cryſtalliniſcher Form in manchen Höhlen auf dem ſchweizeriſchen, böhmiſchen und dem Harzgebirge, ſo wie an manchen Mauern aus, wie z. B. an den Stadtmauern zu Freiberg, theils enthalten es viele Mineralwaſſer aufgelöſt, vorzüglich reichlich das Ebshamer Waſſer in England, das Saidſchützer- und Sedlitzer Waſſer in Böhmen, aus welchen es durch Abdampfen und Kryſtalliſiren gewonnen wird. Es iſt auch ein Beſtandtheil des Meerwaſſers und mehrerer Salzſoolen und findet ſich endlich auch in der Mutterlauge des Alauns. Künſtlich bereitet man das Bitterſalz durch doppelte Wahlverwandtſchaft, indem die Chlormagneſium haltende Mutterlauge einiger Salzſoolen mit einer concentrirten Auflöſung von Eiſenvitriol verſetzt wird, wo durch Austauſch der Beſtandtheile Eiſenchlorür und Bitterſalz entſtehen. Auch wenn man zu dieſer Mutterlauge eine concentrirte Auflöſung von Glauberſalz ſetzt, und das Gemiſch bei + 50 verdunſtet, erzeugen ſich durch gegenſeitige Zerſetzung jener Salze Kochſalz und Bitterſalz; erſteres fällt ſchon während des Verdunſtens nieder, letzteres kryſtalliſirt aber erſt nach dem Erkalten der Lauge. Eine bedeutende Menge Bitterſalz wird auch aus kieſelerdehaltigem Talkſchiefer in Italien bereitet, wozu man das Geſtein zuerſt röſtet, dann zum Verwittern einige Zeit der Luft ausſetzt, von Zeit zu Zeit mit Waſſer befeuchtet, dann auslaugt und das Salz kryſtalliſiren läßt. Da aber dieſer Talkſchiefer eiſen- und kupferhaltig iſt, ſo iſt auch das daraus dargeſtellte Bitterſalz mit Eiſen- und Kupfervitriol verunreinigt. Es läßt ſich von dieſen Beimiſchungen durch gelindes Glühen befreien, wodurch die Metallſalze zerſetzt werden, ſo daß durch nachheriges Auflöſen des Rückſtandes reines Bitterſalz gewonnen wird. Auch kann man die Kupfer- und Eiſenſalze durch Zuſatz von wenig Kalkhydrat, bis die Auflöſung ohne alle Farbe erſcheint, entfernen. Unmittelbar läßt ſich die ſchwefelſaure Talkerde durch Auflöſen der kohlenſauren oder der gebrannten Talkerde in verdünnter Schwefelſäure und Verdunſten der Auflöſung darſtellen. Übergießt man friſch gebrannte Talkerde in einer Theeſchale, ſo daß die Luft freien Zutritt hat, mit rauchender Vitriolſäure, und rührt die Miſchung mit einer Glasröhre um, ſo ſteigen im Augenblick des Zugießens aus der Miſchung erſtickende Dämpfe

auf, ſie geräth ins Glühen und wirft Funken umher. Der Rückſtand iſt ſehr hart, läßt ſich aber in Waſſer auflöſen, und gibt nach völliger Sättigung mit Talkerde Bitterſalz. Kann man ſich leicht Magneſit verſchaffen, ſo iſt es vortheilhaft, ſich das Bitterſalz ſelbſt zu bereiten. Man verdünnt Schwefelſ. mit 2—3 Th. Waſſer und ſetzt ſo lange geſtoßenen Magneſit zu, als freie S. vorhanden iſt. Das Ganze wird dann eine kryſtalliniſche Maſſe darſtellen, die man zur Abſcheidung des gewöhnlich im Magneſit vorhandenen Eiſenoxyds mehrere Tage der Luft ausſetzt, ſie dann in W. auflöſt, filtrirt und kryſtalliſiren läßt (Anthon im Repert. d. Ph. 2te Reihe 1 B. S. 113).

Das im Handel vorkommende Bitterſalz iſt ſelten ganz rein; gewöhnlich enthält es ſalzſaure Bittererde beigemengt, wo es dann aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; zuweilen iſt es auch mit Metallſalzen verunreinigt oder durch beigemengten Staub gefärbt. Es muß daher vor ſeiner mediziniſchen Anwendung dadurch gereinigt werden, daß man es in ſeinem gleichen Gewichte kochenden Waſſers auflöſt, die Auflöſung heiß filtrirt und dieſelbe kryſtalliſiren läßt. Die von den Kryſtallen getrennte Lauge kann noch ſo lange abgedampft und der Kryſtalliſation überlaſſen werden, als noch reines Bitterſalz kryſtalliſirt. Die unkryſtalliſirbare Lauge enthält Chlormagneſium, zuweilen auch Brommagneſium. Beigemengte Metallſalze laſſen ſich, wie oben ſchon erwähnt worden, durch Glühen des Bitterſalzes abſcheiden, oder einfacher dadurch, daß man die Bitterſalzauflöſung mit etwas weißer Magneſia kocht, dann heiß filtrirt und das Filtrat zur Kryſtalliſation befördert. Die Magneſia fällt die Metalloxyde wegen ihrer ſtärkern Verwandtſchaft zur Schwefelſäure.

Das Bitterſalz kryſtalliſirt bei einem ruhigen Erkalten aus einer warmen geſättigten Auflöſung in ſechsſeitigen glatten großen Kryſtallen, kommt aber im Handel ſtets in zarten kleinen ſpießigen Kryſtallen vor, indem durch Rühren der Lauge während des Anſchießens dieſe abweichende Kryſtalliſation bewirkt wird. Es hat einen bittern kühlenden ſalzigen Geſchmack, der dem des Natrum sulphuricum ſehr ähnlich iſt. Es iſt in Waſſer leicht auflöslich, bei mittlerer Temperatur bedarf es nur ſein gleiches Gewicht, in der Siedhitze nur den 4ten Theil ſeines Gewichts Waſſer. Papier, mit dieſer Auflöſung getränkt, brennt mit grünblaulichter Flamme. In Alkohol iſt das Bitterſalz völlig unauflöslich. Die Kryſtalle zerfallen in trockner Luft nur langſam, indem das Kryſtallwaſſer verdunſtet, in ein weißes Pulver. Nur wenn es Glauberſalz enthält, ſo verwittert es an der Atmoſphäre beträchtlich. Die Kryſtalle zergehen in der Hitze in ihrem eigenen Waſſer; bei Zunahme der Temperatur verdunſtet dieſes unter ſtarkem Aufſchäumen, das Salz wird wieder feſt und ſchmilzt dann erſt in heftiger Glühhitze zu einem trüben Glaſe, doch ohne ſeine Säure zu verlieren. Die geglühte ſchwefelſaure Talkerde ſaugt, mit Waſſer übergoſſen, daſſelbe ein, verhärtet damit, löſt ſich aber in mehrerem W. vollkommen auf, jedoch langſam. Beim Glühen mit Kohlenpulver zerfällt das Bitterſalz in Schwefel, welcher entweicht, und in Talkerde, welche zurückbleibt. Das kryſtalliſirte Salz beſteht aus: Bittererde 16,04; Schwefel-

ſäure 32,53; Waſſer 51,48, iſt demnach zuſammengeſetzt aus 1 At. Bittererde, 1 At. Schwefelſäure und 7 At. Waſſer.

Die Talk- oder Bittererde ſteht in der Wahlverwandſchaft der Schwefelſäure, dem Kali, Natrum, Kalkerde und Baryterde nach; daher wird das Bitterſalz durch dieſe Baſen zerſetzt, die Bittererdehydrat daraus fällen. Die kohlenſauren Alkalien fällen die Bittererde im kohlenſauren Zuſtande. Die ſauren kohlenſauren Alkalien bewirken kalt keinen Niederſchlag, weil die gebildete kohlenſaure Talkerde aufgelöſt bleibt, und erſt nach einigem Sieden, welches die überſchüſſige Kohlenſäure verjagt, als Magnesia alba ausgeſchieden wird. Die ſchwefelſauren Alkalien ſind auch vermögend, mit dem Bitterſalz Doppelſalze zu bilden. Wird eine Auflöſung von 2 Th. ſchwefelſaurem Kali und von 1 Th. ſchwefelſaurer Talkerde zuſammengemiſcht und verdampft, ſo kryſtalliſirt ein Doppelſalz, in welchem die Säure zwiſchen den Baſen gleich getheilt iſt. Das Ammoniak geht in der Wahlverwandtſchaft der Schwefelſäure der Talkerde nicht völlig vor, da ſowohl durch reines als kohlenſaures Ammoniak aus dem Bitterſalz nur ein Theil der Talkerde gefällt wird, und ein Doppelſalz entſteht, das im Waſſer aufgelöſt bleibt. Gießt man eine geſättigte Bitterſalzlauge zu einer geſättigten Auflöſung von ſchwefelſ. Ammoniak, ſo fallen ſogleich kleine Kryſtalle von ſchwefelſ. Ammoniak-Bittererde nieder, die in Waſſer ſchwerer auflöslich ſind, als das Bitterſalz.

Das Bitterſalz muß völlig weiß, trocken und in Waſſer leicht auflöslich ſeyn. Seine Auflöſung muß mit den Auflöſungen der fixen kohlenſauren Alkalien (beide Auflöſungen kochend heiß zuſammengegoſſen) einen voluminöſen weißen Niederſchlag bilden, dagegen aber weder von Galläpfeltinktur, noch von Hydrothionſäure gefärbt oder farbig gefällt werden, wenn es völlig frei von metalliſchen Beimengungen iſt. Eine Spur von Eiſen findet ſich beim käuflichen Bitterſalz faſt immer, die ſeiner mediziniſchen Anwendung aber nicht entgegen ſteht. Zuweilen iſt dem Bitterſalz Glauberſalz beigemengt, oder letzteres wird für Bitterſalz verkauft, indem es ebenfalls in kleinen ſpießigen Kryſtallen erſcheint, wenn ſeine Auflöſung bis zum Erkalten umgerührt worden iſt. Ein ſolches verunreinigtes Bitterſalz gibt in kochendem Waſſer aufgelöſt mit kohlenſaurer Kaliauflöſung entweder gar keinen Niederſchlag, oder die Menge deſſelben iſt nur unbedeutend. Da das Glauberſalz beim Glühen mit Kohle ſich in Schwefelnatrium verwandelt, das Bitterſalz aber unter gleichen Umſtänden kein Schwefelmetall bildet, ſondern blos Talkerde zurückläßt, ſo kann man jene Verfälſchung leicht entdecken, wenn man etwas von dem Salz mit der Hälfte ſeines Gewichts Kohlenpulver und etwas Fett verſetzt, daraus eine Kugel formt und dieſe in einem leicht bedeckten Tiegel einer ſtarken Rothglühhitze ausſetzt. War nun Glauberſalz vorhanden, ſo zieht kochendes Waſſer aus der geglühten Maſſe Natrumſchwefelleber aus, dagegen das Waſſer nichts auflöſen wird, wenn das Bitterſalz rein iſt. Wird eine Auflöſung des Bitterſalzes mit eſſigſaurer Barytlöſung vollſtändig gefällt, die Flüſſigkeit von dem entſtandenen Schwerſpath abfiltrirt, bis zur Trockne verdunſtet, der Rückſtand in einem Silberlöffel bis zum Glühen er-

hitzt und die geglühte Maſſe mit heißem deſtill. Waſſer übergoſſen, ſo darf, war das Bitterſalz frei von Glauberſalz, das Waſſer nichts auflöſen; im entgegengeſetzten Fall aber wird es alkaliſche Reaktion angenommen haben. Dieſe Probe gründet ſich darauf, daß ſowohl das Glauber- als Bitterſalz durch die eſſigſaure Baryterde zerſetzt und eſſigſaures Natrum und eſſigſ. Bittererde gebildet werden, die ſich beide in der Flüſſigkeit aufgelöſt befinden. Dieſe eſſigſauren Salze werden in der Hitze zerſtört, wobei das eſſigſaure Talkerdenſalz bloß Magneſia zurückläßt, die in Waſſer unauflöslich iſt, dagegen das eſſigſaure Natrum ſich in kohlenſaures Salz verwandelt, das vom Waſſer aufgelöſt wird und dieſem die alkaliſche Reaktion ertheilt. Auch läßt ſich das Glauberſalz entdecken, wenn man eine Auflöſung des Bitterſalzes mit Barytwaſſer fällt, oder mit kohlenſaurem Baryt ſchüttelt, wobei ſich die Talkerde zugleich mit dem entſtandenen Schwerſpath ausſcheidet; war aber Glauberſalz in der Auflöſung vorhanden, ſo bleibt das in Freiheit geſetzte Natrum aufgelöſt und zeigt alkaliſche Reaktion; nur darf bei Fällung mit Barytwaſſer dieſes nicht im Überſchuſſe zugeſetzt worden ſeyn, da auch das Barytwaſſer alkaliſch reagirt. Nach Liebig (Geigers Magaz. XXXV. S. 119) löſt man das Salz in Waſſer auf, verſetzt es ſo lange mit Schwefelbaryum, als ein Niederſchlag entſteht, filtrirt, neutraliſirt die abfließende Flüſſigkeit mit verdünnter Schwefelſäure, filtrirt aufs neue zur Abſcheidung des erzeugten Schwerſpaths, dampft die klare Flüſſigkeit bis zur Trockne ab und glüht; der erhaltene Rückſtand iſt waſſerfreies Glauberſalz, aus dem ſich die Menge des kryſtalliſirten beigemiſcht geweſenen leicht berechnen läßt. Wird ein Gemenge aus Bitterſalz und Glauberſalz mit ätzendem Kalk und Waſſer gekocht, ſo entzieht die Kalkerde beiden Salzen die Schwefelſäure, die Talkerde fällt mit nieder, und die von dem erzeugten Gyps abfiltrirte Flüſſigkeit enthält Natrum aufgelöſt. Da das kohlenſaure Ammoniak eine Bitterſalzauflöſung nur unvollkommen zerlegt, ſo kann es nicht mit Sicherheit zur Prüfung des Bitterſalzes auf Glauberſalzgehalt Anwendung finden. Die gewöhnliche Verunreinigung des käuflichen Bitterſalzes mit anhängender ſalzſauren Bittererde (auch ſalzſ. Kalkerde), welche das Salz ſtets feucht macht, läßt ſich durch Alkohol erkennen, der dieſe Salze auflöſt und nach dem Verdunſten eine zerfließende Maſſe hinterläßt. Eine zufällige Beimengung von Alaun zeigt ſich, wenn das Bitterſalz in vielem kalten Waſſer aufgelöſt iſt und auf Zuſatz von doppelt kohlenſauren Alkalien eine Trübung oder Fällung erfolgt.

Nach Geiger kommt jetzt ein Bitterſalz von einigen Salinen vor in anſehnlichen, oft zolldicken Kryſtallen, die nicht an der Luft zerfallen und das oben erwähnte Doppelſalz aus ſchwefelſaurer Bittererde und ſchwefelſaurem Kali ſind. Die mit verdünnter Schwefelſ. verſetzte Auflöſung des Bitterſalzes wird von Henry (Frorieps Notizen März 1834) als ein angenehmes und ſicheres Purgirmittel empfohlen. Man ſättigt eine Quantität kalten Waſſers mit Bitterſalz und ſetzt zu 7 Unzen der filtrirten Solution 1 Unze verdünnter Schwefelſ. (aus 1 Th. conc. Schwefelſ. und 7 Th. W. bereitet). Ein Eßlöffel davon in einem Glas W. eine Stunde vor dem Frühſtück bringt

in den gewöhnlichen Fällen 1—2 Wirkungen hervor, widrigenfalls die Doſis nach 2 Stunden zu wiederholen iſt.

Argilla sulphurica. Sulphas aluminicus. Schwefelſäure. Alaunerde.

Die Alaun- oder Thonerde wird von der verdünnten Schwefelſäure zwar langſam, aber doch vollſtändig aufgelöſt, am leichteſten als Hydrat, ſchwierig und nur unvollkommen, wenn ſie ſtark geglüht worden iſt. Aus der bis zur Syrupsdicke verdampften Lauge kryſtalliſirt nach einiger Zeit die neutrale ſchwefelſaure Alaunerde in dünnen, biegſamen Blättchen von Perlmutterglanz. Sie beſteht aus gleichen Atomen Schwefelſäure, Alaunerde und Waſſer, ſchmeckt ſüßlich zuſammenziehend und löſt ſich nicht in Alkohol, aber ſchon in 2 Theilen kaltem Waſſer auf. Durch einen Überſchuß von Säure wird die ſchwefelſaure Alaunerde unkryſtalliſirbar. Beim Erhitzen entläßt ſie ihr Waſſer und verwandelt ſich in eine poröſe Maſſe, die ſich erſt nach längerer Zeit in Waſſer auflöſt. Ätzammoniak fällt, wenn es in geringerer Menge, als zur Sättigung der Säure erforderlich iſt, zugeſetzt wird, aus ihrer Auflöſung baſiſch ſchwefelſaure Alaunerde als ein weißes in Waſſer unauflösliches Pulver; dieſe Verbindung, welche im Garten des Waiſenhauſes zu Halle natürlich vorkommt, und den Namen Aluminit erhalten hat, wurde früher für reine natürliche Alaunerde gehalten. Die ſchwefelſaure Alaunerde hat eine große Neigung, ſich mit ſchwefelſaurem Kali oder mit ſchwefelſaurem Ammoniak zu einem in kaltem Waſſer ſchwer auflöslichen Doppelſalz zu verbinden; wird daher der ſchwefelſauren Alaunerde (beſonders bei etwas vorwaltender Säure) Kali oder ein Kaliſalz, oder Ammoniakſalz zugeſetzt, ſo fällt ſogleich dieſe Verbindung als ein weißes klein kryſtalliniſches Pulver nieder, welches unter dem Namen Alaun bekannt iſt.

Argilla kali sulphurica. Sulphas aluminico-kalicus. Alumen. Schwefelſaure Kali-Alaunerde. Alaun.

Der Alaun iſt ein Doppelſalz, das aus ſchwefelſaurer Alaunerde, ſchwefelſaurem Kali oder ſchwefelſaurem Ammoniak und einer bedeutenden Menge Kryſtallwaſſer beſteht. Er kommt hin und wieder ſchon vollſtändig gebildet vor, z. B. in einigen Mineralwaſſern oder mit Erden gemengt im ſtarren Zuſtande, theils finden ſich in gewiſſen Foſſilien ſeine nächſten Beſtandtheile, aber in einem andern Quantitätsverhältniſſe, theils ſind nur ſeine entferntern Beſtandtheile beiſammen, die ſich erſt, wenn ſie unter günſtige Umſtände gebracht werden, mit einander verbinden. Schon fertig gebildeten Alaun hat man in vielen vulkaniſchen Gegenden gefunden, z. B. in Solfatara, auf der Inſel Milo, in Oſtindien ꝛc.; auch wittert er als Haarſalz aus manchen Alaunſchieferlagern aus. Dieſe alaunhaltigen Subſtanzen dürfen, um den Alaun daraus zu gewinnen, blos ausgelaugt, und die Laugen bis zum Kry-

ſtalliſiren gebracht werden. In den Alaunſteinen, welche in Syrien, in Ungarn, dann bei Tolfa in Italien vorkommen, iſt der Alaun zwar ebenfalls ſchon gebildet vorhanden, aber mit Alaunerdehydrat verbunden, und oft enthalten die unkryſtalliſirten Alaunſteine nebſt dieſen noch Kieſelerde. Sie müſſen daher, um die Verwandtſchaft des Alauns zum Alaunerdehydrat aufzuheben, geröſtet, dann einige Zeit unter öfterm Anfeuchten der Luft ausgeſetzt werden, wo ſie durch die vereinte Wirkung der Luft und Feuchtigkeit zu einem Brei zerfallen, der dann mit Waſſer auszulaugen, und durch Verdampfen der Lauge der Alaun daraus in Kryſtallen darzuſtellen iſt. Die Bildung des Alauns ſcheint in den vulkaniſchen Gegenden auf die Weiſe ſtatt zu finden, daß die aus dem daſigen Boden dringenden ſchweflichen und ſchwefelſauren Dämpfe ſich mit der Alaunerde und mit dem Kali der verwitternden Lava verbinden. Der aus dem Alaunſtein dargeſtellte Alaun führt den Namen römiſcher Alaun (Alumen romanum); er kommt in kleinen Stücken zu uns, iſt mit einem blaßrothen, aus baſiſch ſchwefelſaurer Alaunerde und Eiſenoxyd beſtehenden Staube bedeckt, und gibt beim Auflöſen und Filtriren einen faſt ganz eiſenfreien, in Würfeln kryſtalliſirenden Alaun, durch welche Kryſtallform er ſich von dem gewöhnlichen in Oktaedern kryſtalliſirten Alaun ſehr gut unterſcheiden läßt. Diejenigen Alaunerze (Alaunſchiefer), die nur die Elemente zu den Beſtandtheilen des Alauns enthalten, bedürfen vorbereitender Arbeiten, um dieſe zur Verbindung untereinander geſchickt zu machen. Sie beſtehen aus Alaunerde und Schwefel, ſind gewöhnlich mit Erdharz oder Kohle durchdrungen und nicht ſelten auch mit andern Subſtanzen, z. B. Kalkerde, Bittererde, Eiſen verunreinigt. Haben die Alaunſchiefer ein hartes, ſteinartiges Gefüge und ſind mit Erdharz verbunden, ſo müſſen ſie geröſtet werden; ſind ſie aber von milderer Beſchaffenheit, ſo wird das Röſten unterlaſſen, und ſie werden ſogleich in großen Haufen der Luft ausgeſetzt und von Zeit zu Zeit mit Waſſer übergoſſen. Durch die vereinte Wirkung der Luft und Feuchtigkeit verwittern die Erze, d. h. der Schwefel verwandelt ſich in Schwefelſäure, die nun mit der Alaunerde, ſo wie mit den andern Baſen, in Verbindung tritt. Sobald die Erze gänzlich zerfallen ſind, werden ſie mit heißem Waſſer ausgelaugt, die Lauge hierauf in Sedimentirkaſten längere Zeit in Berührung mit der Luft gelaſſen, damit ſie ſich kläre, theils durch Verdunſten mehr concentrire, theils auch damit das Oxydul des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls, welches neben der ſchwefelſauren Alaunerde in der Lauge enthalten iſt, ſich höher oxydire und als Oxyd gefällt werde. Nun wird dieſe Lauge in großen bleiernen Pfannen abgedampft, bis ſie jenen Grad von Concentration erreicht, daß ſich beim Zuſatz von Kali der größte Theil des Alauns als Alaunmehl niederſchlägt. Die ſo weit verdunſtete Lauge läßt man jetzt in den Kühlkäſten noch einmal klären; dann zieht man ſie von dem gebildeten Bodenſatz ab in die Rühr- oder ſogenannte Schüttelkäſten, wo man ihr die zur Bildung des Alauns erforderliche Menge Alkali zuſetzt, welches entweder in Aſchenlauge, Pottaſchenlöſung, ſchwefelſaurem Kali, Seifenſiederfluſſe, oder in gefaultem Urin (Ammoniakſalzen) beſteht. Durch dieſen Zuſatz wird nun die in der Lauge be-

findliche ſchwefelſaure Alaunerde in Alaun verwandelt, und da dieſer in kaltem Waſſer ſchwer auflöslich iſt, ſo fällt ſogleich faſt aller Alaun in kleinen Körnern als Alaunmehl zu Boden; dieſes wird mit kaltem Waſſer abgewaſchen, hierauf in wenigem kochendem Waſſer wieder aufgelöſt und in großen hölzernen Kryſtalliſirgefäßen, oder ſogenannten Wachsfäſſern einer langſamen Kryſtalliſation überlaſſen. In dieſen findet man den Alaun äußerlich in Geſtalt eines feſten Kuchens und in der innern Höhlung in großen pyramidaliſchen Kryſtallen angeſchoſſen (verſteinert). Die ausgelaugten Erze werden entweder mit oder ohne vorhergehendes Röſten neuerdings der Verwitterung ausgeſetzt und wiederholt mit Waſſer ausgelaugt, wobei man ſich der letzten ſchwächeren Laugen zur Behandlung friſcher Erze bedient. Die letzte Mutterlauge enthält Eiſenvitriol, ſalzſaures Eiſen, Bitterſalz u. dgl. m.; ſie wird theils auf Bitterſalz benutzt, theils zum Begießen der Röſthaufen verwendet. Man kann auch den Alaun durch unmittelbare Verbindung der Schwefelſäure mit Alaunerde bereiten, wenn man nemlich reine Thonarten entweder in verdünnter Schwefelſäure auflöſt, oder in Bleikammern den Dämpfen des verbrennenden Schwefels ausſetzt, dann auslaugt, filtrirt, mit einem Kaliſalz verſetzt und, wie angegeben, weiter behandelt.

Der gewöhnliche Alaun bildet, wie er im Handel vorkommt, größere aus Oktaedern beſtehende kryſtalliniſche Maſſen, iſt weiß, beinahe durchſichtig, leicht zerſprengbar von glaſigem Bruche, von einem erſt ſüßen, hintennach herben adſtringirenden Geſchmack. Sein ſp. G. iſt 1,7109. An der Luft verliert er ſeine Durchſichtigkeit, wird durch eine ſchwache Verwitterung an ſeiner Oberfläche mehlig, ohne jedoch zu Pulver zu zerfallen. Er löſt ſich in 18 bis 20 Theilen kaltem Waſſer auf; bei der Siedhitze hingegen nehmen 3 Theile Waſſer 4 Theile Alaun in ſich auf. In Alkohol iſt er völlig unlöslich, ſo wie auch eine Auflöſung von ſchwefelſaurer Alaunerde faſt nichts von ihm aufnimmt. Concentrirte Schwefelſ. ſchlägt aus einer geſättigten Alaunauflöſung den Alaun in Kryſtallen nieder, indem ſie das Waſſer an ſich zieht. Ja ſie entzieht auch den trocknen Alaunkryſtallen das Kryſtallwaſſer. Seine Auflöſung röthet Lakmus; die ſaure Reaktion des Alauns rührt jedoch nicht von einem Überſchuß von Säure her, ſondern hat darin ihren Grund, daß die Alaunerde als eine ſchwache Baſe nicht fähig iſt, die Schwefelſäure vollſtändig abzuſtumpfen. In der Hitze zerfließt er erſt in ſeinem Kryſtallwaſſer; ſo wie dieſes aber verdunſtet, wird die Maſſe breiartig; der Alaun bläht ſich dann immer mehr und mehr auf und verwandelt ſich endlich in eine weiße lockere oder ſchwammige Maſſe, den gebrannten Alaun (Alumen ustum). In der Glühhitze erfolgt endlich eine Zerſetzung des Alauns, indem nemlich die an die Alaunerde gebundene Schwefelſäure zum Theil als ſchweflige Säure und Sauerſtoffgas, zum Theil aber unzerſetzt davon geht, und bei Kali Alaun eine geſchmolzene, aus ſchwefelſaurem Kali und aus Alaunerde beſtehende Maſſe zurückbleibt, der Ammoniak-Alaun aber nur reine Alaunerde hinterläßt, da das ſchwefelſaure Ammoniak ebenfalls in der Hitze entweicht.

Der Ammoniak-Alaun, der ebenfalls neben dem Kali-Alaun im Handel vorkommt, dieſem in ſeinen Eigenſchaften gleich iſt, und nur darinnen von ihm abweicht, daß er, wie eben erwähnt wurde, beim Glühen reine Alaunerde hinterläßt, und daß er mit Ätzkali zuſammengerieben Ammoniak entwickelt, entſteht, wenn ſaure oder neutrale ſchwefelſaure Alaunlöſung mit ſchwefelſaurem Ammoniak oder mit andern Ammoniakſalzen (gewöhnlich mit gefaultem Urin) vermiſcht wird, wo er als Alaun zu Boden fällt, welches nach dem Wiederauflöſen in heißem Waſſer beim Erkalten der Auflöſung zu Alaun kryſtalliſirt. Es kommt auch zuweilen ein Alaun vor, der Schwefelſ., Ammoniak, Alaunerde und Kali enthält, ohne ſich äußerlich von dem gewöhnlichen zu unterſcheiden. Er wird erhalten beim Vermiſchen der ſchwefelſauren Alaunerdelöſung mit Ammoniak und Kali haltenden Körpern zugleich. Die ſchwefelſaure Alaunerde geht auch mit dem Natrum eine chemiſche Verbindung (zu Natrum Alaun) ein, die dem gewöhnlichen Alaun in der Kryſtallform ähnlich iſt, ſich ſchon in 2 Th. kaltem Waſſer auflöſt, aber ſchnell an der Luft verwittert. Noch kommt ein rothgefärbter Alaun unter dem Namen braunſchweiger oder grafenhorſtiſcher Alaun vor, der ſeine rothe Farbe vom Kobaltvitriol erhält, der aber zum pharmazeutiſchen Gebrauch gänzlich zu verwerfen iſt.

Wird eine heiße Alaunauflöſung mit etwas Kali oder Kalkmilch verſetzt, ſo ſchießt der Alaun in Würfeln an. Dieſes Salz enthält eine größere Menge ſchwefelſaures Kali; es hat von ſeiner Geſtalt die Benennung kubiſcher Alaun oder Sieverts würflicher Alaun erhalten und iſt zuweilen dem gewöhnlichen Alaun beigemengt. Alaunerdehydrat gibt, mit Alaunauflöſung gekocht, ein weißes, geſchmackloſes, unauflösliches Pulver, ſchwefelſaure Alaunerde-Kali mit überſchüſſiger Erde, welches durch Säuren, die die überſchüſſige Erde entziehen, wieder in Alaun verwandelt wird. Aus allen Alaunauflöſungen ſcheiden ſämmtliche Alkalien alkaliſche Erden, Talkerde, ſo wie auch die kohlenſauren Alkalien, die Alaunerde aus. Beim Glühen mit Kohle oder mit ſolchen Subſtanzen, die ſich in der Hitze verkohlen, gibt der Kalialaun eine Verbindung, welche ſich an feuchter Luft von ſelbſt entzündet und Hombergs Pyrophor genannt wird. Dieſes Präparat iſt ein Gemenge von Alaunerde, Schwefelkalium und Kohle. Man ſtellt es dar, indem man 3 Th. kryſtalliſirten geſtoßenen Kalialaun mit 1 Th. Mehl, Zucker, Kohle u. ſ. w. in einer eiſernen Pfanne unter Umrühren bis zum Verkohlen und Verflüchtigen des Kryſtallwaſſers röſtet, dann das gröbliche ſchwarze Pulver in einer kleinen ſteinernen Kruke oder in einem gläſernen Gefäße mit enger Mündung ſo lange glüht, bis die erſcheinende bläuliche Flamme, nachdem ſie eine kurze Zeit gebrannt hat, wechſelweiſe zu verſchwinden und wieder zu erſcheinen anfängt, worauf man das Feuer ausgehen, und, ohne das Gefäß plötzlich aus dem Ofen herauszuheben, daſſelbe ſich ſo weit abkühlen läßt, daß es mit einem Korkſtöpſel verſchloſſen werden kann. Am beſten wird der Pyrophor in kleinen luftdicht verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Döbereiner empfiehlt zur Bereitung eines Pyrophors

von leichter Entzündlichkeit ein Gemenge aus gleichen Theilen gebrannten Alauns, gereinigter Pottaſche und Kienruß in einem Flintenlaufe ½ Stunde lang ſtark zu glühen. Der Pyrophor entzündet ſich bei Zutritt der Luft unter Ausſtoßung eines ſchwefligen Dampfes, vorzüglich leicht, wenn etwas davon auf feuchtes Papier geſchüttet oder behaucht wird. Mit Waſſer in Berührung geſetzt, entſteht eine Auflöſung, die nach dem Filtriren auf Zuſatz von Salzſäure unter dem Geruch von Schwefelwaſſerſtoffgas Schwefel fallen läßt. Die Entzündung des Pyrophors hängt von der großen Brennbarkeit des Schwefelkaliums ab. Die Alaunerde ſcheint hiebei keine andere Funktion zu haben, als daß ſie die brennbare Subſtanz zertheilt; die Kohle aber, da ſie ſelbſt brennbar iſt, ſcheint die Entzündung zu befördern. Der Pyrophor verliert bei nachläßigem Aufbewahren die Eigenſchaft, ſich an der Luft zu entzünden, erlangt ſie aber durch neues Ausglühen wieder. Es giebt auch Selbſtzünder, bei denen das Brennbare aus höchſt fein zertheiltem Eiſen, Kobalt oder Nickel beſteht; hieher gehört auch die Selbſtentzündlichkeit des Schwefelarſens, ſo wie die des fein gepulverten Fliegenkobalts.

Der octaedriſch kryſtalliſirte Alaun beſteht aus 1 At. ſchwefelſaurem Kali (oder ſchwefelſaurem Ammoniak) 3 At. ſchwefelſaurer Alaunerde und 24 At. Waſſer oder aus 9,86 Kali, 11,09 Alaunerde, 32,85 Schwefelſäure, 46,20 Waſſer. Der gewöhnliche Alaun enthält immer etwas ſchwefelſaures Eiſenoxydul, wovon derſelbe dadurch befreit werden kann, daß man ihn in der kleinſten Menge kochenden Waſſers auflöſt und die Auflöſung unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe erkalten läßt. Der Alaun ſcheidet ſich, da ſeine regelmäßige Kryſtalliſation hiebei geſtört wird, als eine klein kryſtalliniſche Salzmaſſe aus, die man auf einem Spitzbeutel, nachdem die Mutterlauge abgefloſſen iſt, mit ein wenig kaltem Waſſer abwäſcht und dann trocknet. Zeigt ſich der auf dieſe Weiſe gereinigte Alaun noch nicht eiſenfrei, ſo iſt er der beſchriebenen Reinigungsmanipulation noch ſo oft zu unterwerfen, bis alles Eiſenſalz entfernt iſt. Der Alaun muß ganz farblos ſeyn; ſeine Auflöſung darf durch Gallustinktur nicht blauſchwarz, ſo wie von Blutlaugenſalz weder blau noch roth gefärbt werden, ſonſt iſt er mit Eiſen- oder Kupferoxyd verunreinigt. Die kohlenſauren Alkalien und das Ammoniak müſſen daraus die Alaunerde als einen weißen, gallert- oder ſchleimartigen Niederſchlag fällen, und letzterer muß ſich in Ätzlauge vollſtändig auflöſen. Erfolgt die Auflöſung nicht vollſtändig, ſo iſt Talkerde vorhanden geweſen.

Der gebrannte Alaun (Alumen ustum), der als Ätzmittel gebraucht wird, iſt auf die Weiſe darzuſtellen, daß man einen weiten Schmelztiegel oder einen irdenen, nicht glaſirten, geräumigen Topf in einem Windofen mit brennenden und todten Kohlen umgibt, eine Portion Alaun hineinwirft und dieſen ſo lange erhitzt, bis er ſein Kryſtallwaſſer verloren hat und eine weiße ſchwammige Maſſe darſtellt. Man kann dann nach Entfernung derſelben eine neue Portion Alaun in dem Gefäß erhitzen, und ſo fortfahren, bis die gewünſchte Menge gebrannter Alaun gebildet worden iſt. Der ſchmelzende Alaun ſteigt

hiebei leicht aus dem Gefäße; deshalb darf keine zu große Menge Alaun auf einmal in den Topf gebracht werden. Bleibt der übergefloſſene Alaun auf den umgebenden glühenden Kohlen längere Zeit liegen, ſo wird die Schwefelſäure durch den Kohlenſtoff zu Schwefel reduzirt, der verbrennt, ſo daß faſt nichts, als Alaunerde und etwas gebildetes Schwefelkalium zurückbleibt. Aber auch durch ein zu ſtarkes anhaltendes Glühen leidet das Präparat, da durch daſſelbe die Schwefelſäure verflüchtigt wird. Der friſch gebrannte Alaun iſt faſt geſchmacklos und in Waſſer unauflöslich; bleibt er aber einige Zeit an der Luft liegen, ſo erhält er einen ſcharfen ſtiptiſchen Geſchmack und Auflöslichkeit in Waſſer. Es iſt daher nur ein ſolcher gebrannter Alaun verwerflich, welcher auch nach längerm Liegen an der Luft ſich unauflöslich zeigt; ein geringer Rückſtand macht ihn aber nicht untauglich, da ſich ein geringer Theil der Schwefelſ. auch ſchon bei gewöhnlicher Glühhitze aus dem Alaun verflüchtigt.

Argentum sulphuricum. Sulphas argenticus. Vitriolum argenti. Schwefelſaures Silberoxyd. Silbervitriol.

Die Schwefelſäure löſt das Silber nur im concentrirten Zuſtande mit Beihülfe der Siedhitze auf. In der Kälte greift ſie es ſo wenig an, als wenn ſie mit Waſſer verdünnt iſt. Das Silber bedarf zur Auflöſung nicht einmal ſo viel Säure, als es ſelber wiegt. Es entbindet ſich dabei ſchwefligſaures Gas. Die geſättigte Auflöſung gerinnt nach dem Erkalten zu einer weißen Salzmaſſe, die aus nadelförmigen Kryſtallen beſteht. Das Silberoxyd löſt ſich ſelbſt in verdünnter Schwefelſäure mit Hülfe der Siedhitze auf und gibt dann durch Abdampfung und Abkühlung das gleiche Salz. Da die Schwefelſäure dem Silberoxyd näher verwandt iſt, als die Salpeterſäure, ſo kann der Silbervitriol auch ſehr leicht auf dem Weg der doppelten Wahlverwandtſchaft erhalten werden, wenn man eine Auflöſung von 1 Theil Silberſalpeter mit einer concentrirten Auflöſung von 1 Th. kryſtalliſirten Glauberſalz vermiſcht. Das ſchwefelſaure Silberoxyd ſcheidet ſich als ein weißes Pulver aus, welches man nach einigen Stunden von der überſtehenden Flüſſigkeit, welche ſalpeterſaures Natrum aufgelöſt hält, trennt, einigemal mit kaltem deſt. Waſſer auswaſcht, auf ein Filter bringt und zwiſchen Fließpapier trocknet. Die ſämmtlichen vom ſchwefelſaurem Silber abgegoſſenen Flüſſigkeiten enthalten noch etwas Silberſalz aufgelöſt; daſſelbe kann durch Vermiſchen mit einer Kochſalzauflöſung zu Chlorſilber niedergeſchlagen, und dieſes auf reines Silber (S. Argentum) benutzt werden.

Das ſchwefelſaure Silberoxyd bildet, auf letztere Weiſe durch Präcipitation bereitet, ein weißes kryſtalliniſches Pulver von ſehr ſcharfem und zuſammenziehendem Metallgeſchmack. Im Lichte nimmt es eine ſchwarze Farbe an; es muß daher in ſchwarz angeſtrichenen Gläſern oder in Gläſern, die

man in hölzerne Büchſen ſtellt, vor dem Zutritt des Lichts geſchützt bleiben. Es erfordert zur Auflöſung 100 Theile kaltes und 88 Theile kochendes Waſſer. In gelinder Hitze ſchmilzt es zu einer gelben durchſichtigen Flüſſigkeit, iſt ziemlich feuerbeſtändig, reduzirt ſich aber in der Glühhitze ohne Zuſatz zu metalliſchem Silber. Es beſteht aus 1 At. Oxyd und 1 At. Säure. Alkalien und alkaliſche Erden ſcheiden aus der Auflöſung des ſchwefelſauren Silberoxyds das Silberoxyd aus. Die Auflöſung des Silbervitriols iſt ein ſicheres Reagenz auf Salzſäure und ſalzſaure Salze (Chloride) und dem Silberſalpeter dann vorzuziehen, wenn in der zu prüfenden Flüſſigkeit auch Schwefelſäure und ſchwefelſaure Salze vorhanden ſind, die von dem Silberſalpeter gleichfalls präcipitirt werden. Doch unterſcheiden ſich beide Niederſchläge (das ſalzſaure und ſchwefelſaure Silberoxyd) ſchon leicht dadurch von einander, daß letzteres in vielem Waſſer auflöslich iſt, während das Chlorſilber ſich in dem Waſſer unauflöslich zeigt.

Cuprum sulphuricum. Sulphas cupricus. Vitriolum coeruleum. Schwefelſaures Kupfer. Kupfervitriol.

Das Kupfer wird von der concentrirten Schwefelſäure nur in dem Maaße aufgelöſt, als es ſich an der Luft oxydirt; beim Erhitzen des reinen oder des mit der Hälfte Waſſers verdünnten Vitriolöls mit dem Kupfer erfolgt jedoch die Auflöſung leicht unter Entbindung von ſchwefligſaurem Gas. Die gewöhnliche verdünnte Schwefelſäure hat wenig Auflöſungskraft auf das Kupfer; bleibt ſie jedoch längere Zeit über Kupferſpähnen ſtehen unter Zutritt der Luft, ſo löſt ſie allmählig das Kupfer bis zur Sättigung auf. Auch das aus Kupferauflöſungen gefällte Oxyd wird leicht von der verd. Säure aufgelöſt. Der Kupfervitriol kommt zuweilen völlig gebildet in Kupferbergwerken vor; oft iſt er auch in Waſſer (Cämentwaſſer) aufgelöſt, welches aus jenen Bergwerken entſpringt, und aus welchen er durch Verdunſten dargeſtellt werden kann. Der meiſte Vitriol wird jedoch aus den geröſteten und zerfallenen Kupferkieſen durchs Auslaugen und Kryſtalliſiren gewonnen; oder man bereitet ihn auch wohl künſtlich aus dem mit Schwefel gebrannten und geröſteten Kupfer. Da aber die Kupferkieſe auch andere Metalle, als Eiſen, Nickel, Kobalt, Zink, zuweilen auch Arſenik enthalten, ſo muß das zum mediziniſchen Gebrauch beſtimmte ſchwefelſaure Kupferoxyd in den Apotheken ſelbſt durch Auflöſung des metalliſchen Kupfers in Schwefelſäure bereitet werden. Man übergieße einen Theil Kupferſpähne in einer Retorte mit einer Miſchung aus 3 Th. Vitriolöl und 1 Th. deſt. Waſſer, ſetze die Retorte in ein Sandbad, füge eine Waſſer enthaltende Vorlage unlutirt an und erhitze das Gemenge bis zu der Temperatur, bei welcher Kupfer und Säure auf einander wirken, wozu eben keine ſtarke Hitze erforderlich iſt. Sobald die Auflöſung anfängt, entwickelt ſich ſchwefligſaures Gas, das bis zu Ende des Proceſſes fort währt,

und welches ſich in dem Waſſer der Vorlage größtentheils verdichtet. Das Kupfer oxydirt ſich nämlich hiebei auf Koſten eines Theils der Schwefelſäure, daher kommt die Entbindung der ſchwefligen Säure, während nun das Kupferoxyd im Bildungsmomente mit der unzerſetzten Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Kupferoxyd zuſammentritt. Die Erhitzung iſt ſo lange fortzuſetzen, als ſich ſchweflige Säure entwickelt, und bis die Maſſe in der Retorte völlig trocken geworden iſt, die jetzt eine ſchmutzig weiße Farbe angenommen hat. Man übergieße dieſelbe nach dem Erkalten der Retorte mit 6 Theilen deſtill. Waſſers, erwärme das Ganze bis zum Sieden, damit das Salz aufgelöſt werde, filtrire dann die heiße Auflöſung durch Druckpapier in eine flache Schale und ſtelle das Filtrat an einen kühlen Ort. Der Kupfervitriol ſchießt in ſaphirblauen Kryſtallen an, die man von der Lauge trennt und auf Fließpapier trocknet. Die abgegoſſene Lauge iſt noch öfters durch Verdunſten zur Kryſtalliſation zu bringen, ſo lange daraus noch reine Kryſtalle gewonnen werden. Wenn man Kupferſpähne in einem flachen Gefäß von Steingut mit Vitriolöl befeuchtet an die Luft ſtellt, ſo entſtehen ſchon nach 6 bis 8 Stunden kleine Kryſtalle, gießt man dann nach dem Eintrocknen wieder friſche Säure auf und wiederholt daſſelbe ſo oft, bis alles Kupfer zerfreſſen iſt, ſo wird durch Behandlung des Rückſtandes mit kochendem Waſſer ebenfalls Kupfervitriol gewonnen. Zur Auflöſung des Kupfers iſt auch der Rückſtand von der Ätherbereitung zu benutzen.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd kryſtalliſirt in ſchönen blauen rhomboidalen Säulen von 2,2 ſp. Gew., welche luftbeſtändig ſind und ſich in 4 Th. kaltem und 2 Th. kochenden Waſſer auflöſen. Nach Brandes und Gruner (Trommsd. Jour. XII. 1 1826 S. 92) iſt aber die Löslichkeit des ſchwefelſ. Kupfers größer, ſo daß kaltes Waſſer mehr als ¼ und kochendes Waſſer das doppelte Gewicht davon auflöſt. In Alkohol iſt es unauflöslich. Es hat einen herben widerlichen Metallgeſchmack, beſchlägt an der Luft langſam mit einem weißgrünlichen Pulver, indem ein Theil des Kryſtallwaſſers verdunſtet, wodurch ein Theil des waſſerleeren Salzes ſich aus den Kryſtallen ausſcheidet. Seine Auflöſung röthet Lakmus, färbt aber die Blaukohltinktur und blaue Hyacinthen nach Murray (Schw. M. J. III. 486) grün. Der Kupfervitriol fließt in der Wärme bald in ſeinem Kryſtallwaſſer, und ſo wie dieſes verdunſtet iſt, bleibt waſſerfreies ſchwefelſ. Kupferoxyd als eine weiße Salzmaſſe zurück. Auch ſchon bei mäßiger Erwärmung, ohne daß es in Fluß kommt, verliert es ſein Kryſtallwaſſer. Das ſchwefelſaure Kupferoxyd beſteht aus 1 At. Kupferoxyd, 1 At. Schwefelſäure und 5 A. Waſſer und enthält hiernach in 100 Theilen: Kupferoxyd 31,79, Schwefelſäure 32,14, Waſſer 36,07. Die blaue Farbe des Kupfervitriols ſcheint nur von ſeinem Kryſtallwaſſer abzuhängen, da es nach Verluſt deſſelben weiß erſcheint und die blaue Farbe durch hinzukommendes Waſſer wieder von neuem erſcheint. Bei anfangender Weißglühhitze zerſetzt ſich der Kupfervitriol in Schwefelſäure, Sauerſtoffgas und ſchweflige Säure, ſchwarzes Kupferoxyd, dem noch etwas Säure anhängt, zurücklaſſend. Mit Schwefel geglüht, liefert er unter Ent-

bindung von ſchwefliger Säure Schwefelkupfer; beim Glühen mit Waſſerſtoffgas dagegen metalliſches Kupfer. Die Auflöſung des Kupfervitriols läßt auf Zuſatz von wenig Ätzlauge baſiſch ſchwefelſaures Kupferoxyd als ein hellgrünes voluminöſes in Waſſer unauflösliches Pulver fallen; ſetzt man aber Ätzlauge bis zur Überſättigung der Säure zu, ſo erſcheint ein ſchöner blauer Niederſchlag, der Kupferoxydhydrat iſt, welches auch natürlich unter dem Namen Bergblau vorkommt. Die übrigen Alkalien, alkaliſchen Erden und kohlenſauren Alkalien zerſetzen den Kupfervitriol gleichfalls; das Ammoniak löſt aber, wenn es im Überſchuß zugeſetzt wird, das gefällte Oxyd mit blauer Farbe wieder auf. Weinſtein zerlegt den Kupfervitriol auf naſſem Wege; es entſteht weinſteinſaures Kupferoxyd und ſchwefelſaures Kali. Ein eiſenhaltiger Kupfervitriol kann nach Trommsdorf hievon durch folgendes Verfahren befreit werden: Man löſt etwa 1 Unze Kupfervitriol in Waſſer auf, ſchlägt daraus das Oxyd durch Ätzlauge nieder und wäſcht den Niederſchlag mit heißem Waſſer aus. Jetzt löſt man einige Pfund des eiſenhaltigen Vitriols in einem Kolben in 4 Th. ſiedenden Waſſers auf, ſetzt dann 6 Drachmen Salpeterſäure hinzu und läßt die Flüſſigkeit einige Male aufwallen, wodurch das Eiſenoxydul in Oxyd verwandelt wird, worauf man das noch feuchte Kupferoxyd hinzuſetzt, einige Zeit digerirt, dann die Flüſſigkeit filtrirt und zur Kryſtalliſation befördert. Da das Kupferoxyd der Schwefelſäure näher verwandt iſt, als das Eiſenoxyd, ſo ſcheidet ſich letzteres aus, und erſteres tritt an deſſen Stelle.

Die Verunreinigung des Kupfervitriols mit Eiſen- und Zinkvitriol iſt folgendermaßen zu entdecken: Zu einer Auflöſung des Kupfervitriols ſetze man ſo lange Ammoniakflüſſigkeit, bis ſolche bedeutend vorwaltet; reiner Kupfervitriol gibt zwar Anfangs hierbei einen Niederſchlag, der ſich aber in dem Überſchuß des Ammoniaks mit dunkelblauer Farbe auflöſt, dagegen das mitgefällte Eiſenoxyd ungelöſt zurückbleibt. Das Zinkoxyd läßt ſich indeß auf dieſe Weiſe nicht entdecken, da es ebenfalls in Ätzammoniak auflöslich iſt. Da daſſelbe aber aus ſeinen ſauren Auflöſungen nicht, wohl aber das Kupferoxyd durch Schwefelwaſſerſtoff niedergeſchlagen wird, ſo verſetze man die Auflöſung des zu prüfenden Salzes bis zur ſtark ſauren Reaktion mit Vitriolöl und laſſe ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas hindurchſtreichen, als noch ein ſchwarzer Niederſchlag von Schwefelkupfer entſteht. Die Flüſſigkeit iſt nun zu filtriren, mit kohlenſaurem Kali zu ſättigen und aufzukochen; war Zinkſalz vorhanden, ſo fällt jetzt Zinkoxyd als ein weißes voluminöſes Pulver nieder, das geglüht eine gelbe Farbe annimmt, beim Erkalten aber wieder bis auf einen kleinen Stich ins Gelbe die weiße Farbe zurück bekommt.

Der Kupfervitriol beſitzt die Eigenſchaft, eine ſehr kräftig befördernde Wirkung auf die Gährung und das Gehen des Brodes auszuüben, bewirkt auch zugleich, daß es eine größere Quantität Feuchtigkeit zurückhalten kann. Dieſe ſchädliche Beimengung läßt ſich beim weißen Brod unmittelbar durch Blutſalzauflöſung entdecken, von welcher ein ſolches Brod ſogleich eine mehr oder weniger braunrothe Farbe erhält. Das ſchwarze Brod muß aber, um

den Kupfergehalt deſſelben zu finden, vorher eingeäſchert werden; die entſtandene Aſche iſt dann mit verdünnter Salpeterſäure zu übergießen, einige Zeit damit zu digeriren und hierauf die filtrirte Flüſſigkeit mit Blutlaugenſalz auf Kupferoxyd zu prüfen. Das ſchwefelſaure Kupferoxyd ſcheint mit dem Salmiak eine 4fache Verbindung eingehen zu können. Die Auflöſung von gleichen Theilen beider Salze in Waſſer hat, ſo lange ſie warm iſt, eine gelbe Farbe, die aber beim Erkalten grün wird. Die mit dieſer Auflöſung gemachten Schriftzüge ſind in der Kälte unſichtbar, nehmen beim Erwärmen eine gelbe Farbe an, und verſchwinden hierauf wieder in der Kälte.

Cuprum sulphurico-ammoniatum. Sulphas triammonico-cupricus. Cuprum ammoniacale. Schwefelſaures Ammoniakkupfer. Kupferammoniak.

Ammoniakflüſſigkeit ſchlägt aus der Auflöſung des ſchwefelſauren Kupferoxyds das Kupferoxyd nieder; wenn ſie aber im Übermaße zugeſetzt wird, ſo löſt ſie den Niederſchlag mit blauer Farbe wieder auf. Aus dieſer Flüſſigkeit ſcheidet ſich beim Verdunſten oder bei Zuſatz von Alkohol ein Doppelſalz, beſtehend aus ſchwefelſaurem Ammoniak und aus Kupferoxyd Ammoniak, aus, das als Arzneimittel aufgenommen worden iſt. Die zweckmäßigſte Bereitung deſſelben iſt folgende: Eine beliebige Menge reinen zerriebenen Kupfervitriol übergieße man in einem Glas unter beſtändigem Umſchütteln mit ſo viel Ätzammoniakflüſſigkeit, bis das Salz aufgelöſt iſt, wozu beiläufig 3 bis 4 Th. erforderlich ſeyn werden. Die entſtandene dunkelblaue Auflöſung iſt hierauf, wenn ſie nicht ganz klar ſeyn ſollte, zu filtriren und in einem etwas hohen Glas mit weiter Mündung mit ihrem gleichen Volumen höchſt rectifizirten Alkohol ſo zu übergießen, daß dieſer über der Auflöſung ſtehen bleibt, worauf man das Ganze ruhig ſtehen läßt. Der Alkohol entzieht jetzt der Flüſſigkeit nach und nach das Waſſer, worauf das Salz, da es in dem verdünnten Alkohol unauflöslich iſt, ſich allmählich in ½ bis 1 Zoll langen Kryſtallen von geſättigt himmelblauer Farbe ausſcheidet, wobei man bei genauer Beobachtung bemerken wird, daß die Kryſtalle an der Gränze beider einander berührenden Flüſſigkeiten entſpringen werden. Wenn ſich die Kryſtalle nicht mehr vermehren, ſo iſt die Flüſſigkeit, welche, wenn der Alkohol die gehörige Stärke hatte, kaum noch etwas von dem Salze aufgelöſt enthalten wird, von den Kryſtallen abzugießen, und letztere ſind möglichſt ſchnell zwiſchen Druckpapier an einem luftigen oder nur mäßig warmen Ort zu trocknen und hierauf in einem gut verſtopften Glas an einem dunklen Ort aufzubewahren. Iſt die abgegoſſene Flüſſigkeit jedoch noch bedeutend gefärbt, ſo fällt beim Zugießen von einer neuen Menge Alkohol noch ein Antheil Salz in kleiner kryſtalliniſcher Form heraus. Nach Entfernung deſſelben kann dann aus der Flüſſigkeit der Alkohol wieder abdeſtillirt werden. Das ſchwefelſaure Ammoniak-Kupfer bildet azurblaue, geſchoben 4ſeitige Säulen mit abgeſtumpften Seitenkanten und 2 zugeſchärften

Seitenflächen, das durch Schütteln der Auflöſung mit Alkohol, ſo wie das durch Verdampfen erhaltene aber nur kleine Spießchen oder Nadeln. Es ſchmeckt widerlich metalliſch und ſcharf ammoniakaliſch, iſt in 1½ Th. Waſſer auflöslich, in Alkohol unauflöslich. Wird die Auflöſung mit viel Waſſer verdünnt, ſo entſteht ein grüner Niederſchlag von baſiſch ſchwefelſ. Kupferoxyd, und ſchwefelſaures Ammoniak mit Überſchuß an Ammoniak bleibt in der Auflöſung zurück. Seine Auflöſung fällt die Auflöſung des weißen Arſeniks in apfelgrünen Flocken; es iſt aber ein unſicheres Reagens auf Arſenik, da es in Abkochungen von verſchiedenen Pflanzenſtoffen, z. B. der Zwiebeln, ähnlich gefärbte Niederſchläge hervorbringt (S. Acidum malicum). An der Luft ſind zwar die Kryſtalle ziemlich beſtändig; iſt aber die Luft warm, ſo zerſetzen ſie ſich unter Verluſt von Ammoniak in ein grünes Pulver und ſind dann nicht mehr in Waſſer auflöslich. In der Hitze entweicht daraus ſchwefelſaures Ammoniak, und nach anhaltendem Glühen bleibt blos Kupferoxyd als Rückſtand. Nach Berzelius iſt dieſes Salz zuſammengeſetzt aus 2 At. Ammoniak, 1 At. Schwefelſäure und 1 At. Waſſer; es kann daher als ein wahres Doppelſalz angeſehen werden, beſtehend aus 1 At. ſchwefelſaurem Ammoniak, 1 At. Kupferoxydammoniak und 1 At. Waſſer, und hieraus laſſen ſich als Beſtandtheile berechnen: ſchwefelſaures Ammoniak 46,53; Kupferoxydammoniak 46,16; Waſſer 7,31.

Ein dem vorigen ziemlich ähnliches Salz, welches aus Kohlenſäure, Ammoniak, Schwefelſäure und Kupferoxyd beſteht, wird erhalten, wenn man das ſchwefelſaure Kupferoxyd ſtatt mit Ätzammoniak, mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Ammoniak behandelt, und übrigens wie oben angegeben wurde, verfährt.

Ein anderes aus ſchwefelſ. Ammoniak und Kupferoxydammoniak beſtehendes Salz von grüner Farbe hat Trautwein (Brandes Archiv Nr. 9. 1823. S. 96) beſchrieben. Es entſteht aus dem blauen Salz, wenn dieſes noch das doppelte an Schwefelſäure aufnimmt. Dieß iſt der Fall, wenn man das blaue Salz in der hinreichenden Menge Waſſers auflöſt, ſo viel erhitzte verdünnte Schwefelſ. zuſetzt, bis ſich der anfangs entſtandene Niederſchlag wieder aufgelöſt hat, und die Flüſſigkeit der Kryſtalliſation überläßt, oder wenn man dem blauen Salz mittelſt Salzſäure einen Antheil Ammoniak und Kupferoxyd entzieht; es entſtehen dann zuerſt Kryſtalle des grünen ſchwefelſ. Ammoniakkupfers, und ſpäter ein krümmlich kryſtalliſirtes Ammoniak Kupferoxyd.

Ein gut bereitetes ſchwefelſaures Ammoniak-Kupfer muß azurblau (nicht hellblau oder grünlichblau) ſeyn, ſich vollſtändig in einer kleinen Menge deſt. Waſſers auflöſen, und beim Vermiſchen mit Kaliauflöſung ſtark ammonikaliſch riechen. Ein bloßes Gemenge aus Kupfervitriol und kohlenſ. Ammoniak hat keine kryſtalliniſche Beſchaffenheit und brauſt mit Säuren auf.

Ein Zuſatz von Alkohol zur Abſcheidung des Kupferammoniaks aus ſeiner Auflöſung iſt jedoch nicht nöthig, wenn man in ein erwärmtes Glas gepulverten Kupfervitriol bringt, ihn mit einer hinreichenden Menge (3—4 Thei-

len) Ätzammoniakflüſſigkeit von 0,940—0,936 ſp. G. übergießt und unter lebhaftem Schütteln deſſen vollſtändige Auflöſung bewirkt. Die Flüſſigkeit, welche während ihrer auflöſenden Einwirkung auf den Kupfervitriol ſich erwärmt, iſt ſchnell in eine ſchwach erwärmte Schale zu filtriren und mit einer Glasſcheibe zu bedecken. Nach 24 Stunden wird ſich, vorausgeſetzt daß die Ätzammoniakflüſſigkeit die vorgeſchriebene Stärke hatte, der ſchönſte kryſtalliſirte Kupferſalmiak ausgeſchieden haben. Aus der rückſtändigen verdunſteten Lauge kann das noch aufgelöſte Salz ebenfalls in ſchönen Kryſtallen geſchieden werden, wenn man ihr, bevor ſie zum Kryſtalliſiren bei Seite geſetzt wird, zur Wiederauflöſung eines etwa ausgeſchiedenen Antheils Kupferoxyd etwas Ätzammoniakflüſſigkeit zuſetzt. Iſt die Ätzammoniakflüſſigkeit ſchwächer an Ammoniakgehalt, ſo hat man nur nöthig, ſie vor der Kryſtalliſation etwas zu verdunſten und ihr dann noch etwas Salmiakgeiſt zuzuſetzen. (Pharm. Borussic. überſ. von Raab S. 239).

Ferrum sulphuricum oxydulatum. Sulphas ferrosus. Vitriolum martis. Schwefelſaures Eiſenoxydul. Eiſenvitriol.

Das Vitriolöl wirkt nicht merklich auf das metalliſche Eiſen; mit Hülfe der Hitze aber oxydirt es daſſelbe zu Oxyd unter Entbindung von ſchwefliger Säure, und das entſtandene vollkommene Eiſenoxyd bleibt mit dem unzerſetzt gebliebenen Antheil von Säure als ſchwefelſaures Eiſenoxyd zurück. Die verdünnte Schwefelſäure löſt dagegen das Eiſen auch ſchon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, wobei ſich das Eiſen auf Koſten des Waſſers, jedoch nur zu Oxydul, oxydirt, und eine große Menge Waſſerſtoffgas entwickelt wird. Gewöhnlich ſchlägt ſich bei der Auflöſung des Eiſens ein ſchwarzes Pulver nieder, das Kohleneiſen (Graphit) iſt. Die Flüſſigkeit, welche von dem aufgelöſten ſchwefelſ. Eiſenoxydul eine blaulicht-grüne Farbe annimmt, bleibt, ſo lange ſie noch nicht vollkommen geſättigt iſt, in Bewegung und warm, ſobald aber der Sättigungspunkt eintritt, ſchießt das Salz in Kryſtallen an.

Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul wird in den Vitriolſiedereien im Großen bereitet und unter den Namen Eiſenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwaſſer in den Handel gebracht. Man bedient ſich zu deſſen Darſtellung der Eiſenkieſe, die aber, da ſie gewöhnlich 2 Miſchungsgewichte Schwefel enthalten, und deshalb an der Luft nicht verwittern, vorher geröſtet oder durch Deſtillation von dem einen Theil Schwefel befreit werden müſſen. Die geröſteten und verkleinerten Kieſe bleiben der Luft ausgeſetzt, damit ſie durch den Einfluß des Sauerſtoffs und der Feuchtigkeit zu ſchwefelſaurem Eiſenoxydul verwittern, das dann ausgelaugt und kryſtalliſirt werden kann. Das Abdampfen der Lauge geſchieht in einer eiſernen Pfanne, und da während des Verdunſtens ein Theil des ſchwefelſ. Eiſenoxyduls in Oxyd übergeht, welches unkryſtalliſirbar iſt, ſo iſt ein Zuſatz von Eiſen zweckmäßig, welches das Oxyd in Oxy-

dul verwandelt, ſo daß die Mutterlauge ſich noch mehrmals auf Vitriol benutzen läßt.

Bei der Gewinnung des Kupfers aus dem Cämentwaſſer mittelſt Eiſen bleibt in der Lauge Eiſenvitriol zurück, der durchs Abdampfen und Kryſtalliſiren zu ſcheiden iſt. Der nach dieſen Methoden gewonnene Eiſenvitriol iſt aber nicht rein; denn da das Schwefeleiſen auch andere Schwefelmetalle, z. B. Kupfer, Zink ꝛc., ſo wie auch verſchiedene Erdarten enthält, ſo ſind die daraus entſtandenen ſchwefelſauren Salze dem Eiſenvitriol beigemengt. Gewöhnlich iſt er mit Kupfer- und Zinkvitriol verunreinigt. Von Kupfer läßt ſich der Eiſenvitriol durch Kochen mit Eiſenfeilſpähnen reinigen, aber die übrigen Beimiſchungen laſſen ſich nicht davon trennen, da das Eiſenſalz mit den meiſten zuſammenkryſtalliſirt und faſt gleiche Löslichkeit mit ihnen beſitzt. Von dem im Handel vorkommenden Eiſenvitriol ſind nach Bonsdorff (Pogg. Ann. XXXI S. 81) 3 Arten zu unterſcheiden: 1.) die blaue oder grünlich blaue Varietät, wahrſcheinlich aus einer ſauren oxydfreien Auflöſung gewonnen, oft etwas verwittert und mit einem weißen oder gelben Pulver überzogen. 2.) Die durch eine trübe oder ſchmutzig grüne Farbe und durch ein trocknes Äußere ſich unterſcheidende Varietät, die ſich auch an trockner Luft ohne Verwitterung erhält; wahrſcheinlich aus einer neutralen, aber auch noch von Oxydſalz freien Auflöſung angeſchoſſen, durch Einwirkung der Luft oberflächlich getrübt und hiedurch eben vor Verwitterung geſchützt. Spült man die Kryſtalle mit ganz wenigem, ſchwach durch Schwefelſ. geſäuertem W. ab, ſo zeigt ſich gleich die ſchön bläuliche, dem Salze urſprünglich angehörige Farbe und hält ſich nun unverändert. 3.) Ein durch ſchön grasgrüne oder beinahe ſmaragdgrüne Farbe und gleichſam fettes Äußere ausgezeichneter Vitriol, aus einer mit Oxydſalz ſehr geſchwängerten Lauge kryſtalliſirt, ſtark ſauer reagirend, auch nach Abſpülen mit durch Schwefelſ. geſäuertem Waſſer noch die grüne Farbe behaltend. (Zuletzt kommt indeß auch hier die blaue zum Vorſchein).

Der Eiſenvitriol findet ſehr häufige techniſche Anwendung; zur Bereitung der Tinte, ſo wie zum Schwarzfärben wird der kupferhaltige dem reinen Salze vorgezogen. Zum Arzneigebrauch muß er aber in den Apotheken ſelbſt aus reinen Materialien bereitet werden. Man verdünne zu dieſem Zweck eine beliebige Menge Vitriolöl in einem gläſernen Kolben mit dem Vierfachen ſeines Gewichts Waſſer und ſetze zu dieſer Miſchung allmählig ſo viel kupferfreie Eiſenfeile oder kleine eiſerne Nägel, daß der letzte Antheil Eiſen ungelöſt zurückbleibt, wobei zuletzt die Auflöſung durch künſtliche Wärme des Sandbades unterſtützt werden kann. Dabei entbindet ſich, da die Oxydation des Eiſens auf Koſten des Waſſers erfolgt, eine große Menge Waſſerſtoffgas, während deſſen Sauerſtoff das Eiſen in Oxydul verwandelt, das ſich nun mit der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Eiſenoxydul verbindet und von dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt wird. Da ſelbſt dem geſchmeidigen Eiſen faſt immer etwas Kohle, auch wohl Kieſelerde beigemiſcht iſt, ſo ſcheidet ſich dieſelbe zum Theil bei der Auflöſung des Eiſens als ein ſchwarzes Pulver aus; ein anderer Theil

der Kohle aber löſt ſich in dem Waſſerſtoffgas auf, dieſem den unangenehmen Geruch des Kohlenwaſſerſtoffgaſes ertheilend. Die geſättigte Auflöſung wird hierauf noch heiß filtrirt und zur Kryſtalliſation hingeſtellt. Nach Abſonderung der Kryſtalle kann die rückſtändige Lauge noch mehremale nach vorheriger Verdunſtung in einer eiſernen Pfanne auf Eiſenvitriol benutzt werden, bis zuletzt eine nicht mehr kryſtalliſirende Mutterlauge zurückbleibt.

Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul hat eine große Neigung, ſich höher zu oxydiren, wenn es mit dem Sauerſtoff der Luft in Berührung kommt. Schon die filtrirte Auflöſung des Salzes trübt ſich augenblicklich an der Luft und ſetzt ein unauflösliches Häutchen ab, daher denn auch das ſich daraus kryſtalliſirende ſchwefelſaure Eiſenoxydul faſt ſtets mit etwas Oxydſalz verunreinigt wird. Nach Bonsdorf (am angef. Ort) läßt ſich aber ein vollkommen oxydfreies ſchwefelſaures Eiſenoxydul leicht dadurch hervorbringen, daß man die durch Kochen mit Eiſenfeile neutral gemachte Auflöſung vor dem Kryſtalliſiren ganz wenig ſauer macht. Sein Verfahren iſt im Weſentlichen folgendes: Man gießt die auf vorige Weiſe dargeſtellte Eiſenauflöſung in einen mit langem Halſe und enger Mündung verſehenen Glaskolben, ſetzt ein wenig Eiſenfeile zu und läßt ſo lange kochen, bis ſich nichts mehr auflöſt, was durch eine von ganz geringer Trübung abhängige, eigene dunkele bräunlich graue Farbe der Flüſſigkeit erkannt wird. Wenn die Flüſſigkeit ſo concentrirt geworden iſt, daß ſie zum Kryſtalliſiren geneigt iſt, fängt ſie an zu ſchäumen, und muß nun durch einen Trichter mit möglichſt enger Spitze nach zuvoriger Befeuchtung des Filters mit Waſſer filtrirt werden. Das Filtrat iſt in einer zuvor durch Ausſchwenken mit ein wenig Schwefelſäure, (etwa 1—2 Tropfen S. auf 1 Unze der kochenden conc. Auflöſung) inwendig befeuchteten gläſernen Schale aufzufangen, welcher kleine Überſchuß an Säure die höhere Oxydation des Salzes verhütet, daher es ebenfalls zweckmäßig iſt, die Spitze des Trichters auch auswendig mit der Säure zu befeuchten, und die Flüſſigkeit, zu gleichmäßiger Einmiſchung der Schwefelſ. dann und wann umzurühren. Nach dem Erkalten, was durch Abkühlung mit Eis befördert werden kann, ſchießt das Salz an; man bringt hierauf die Kryſtalle auf einen Trichter, deſſen Spitze mit Papier eingelegt iſt, und ſo wie die Lauge abgefloſſen iſt, wird das Salz herausgenommen, auf Löſchpapier gelegt, mit dergleichen Papier bedeckt, darin hin und her gerollt, und das Papier ſo oft erneuert, bis das Salz trocken geworden iſt. Das Salz verändert ſich hiebei nicht, wenn die Luft von mittlerem Hygrometerſtande iſt, wo z. B. das Kali zerfließt, (nur muß es dann noch feucht nicht der Berührung mit organiſchen Körpern, z. B. Filtrirpapier, lange ausgeſetzt bleiben); dagegen bei größerem Trockenheitszuſtande, wie in einem geheitzten Zimmer oder zuweilen im Sommer die Kryſtalle ſehr bald zu verwittern anfangen, wo dann das Trocknen durch fleißiges Umrühren beſchleunigt werden muß. Es läßt ſich auch bei 30° Wärme bei anhaltendem Umrühren trocknen; ſteigt aber dieſelbe auf 40—50°, ſo verwittern auch größere Kryſtalle in etlichen Stunden durch ihre ganze Maſſe. Das Salz iſt in gut verſchloſſenen Gefäßen aufzubewahren. Das

ſchwefelſaure Eiſenoxydul kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen von blauer Farbe mit einem ganz kleinen Stich ins Grüne; iſt die Farbe mehr grün, als blau, oder ganz grün, ſo enthält es ſicher Eiſenoxydſalz. Die Kryſtalle verwittern an trockner Luft zu einem rein weißen Pulver (waſſerfreies ſchwefelſ. Eiſenoxydul), das, mit der Zeit, mehr Sauerſtoff aufnehmend, eine gelblichgrüne Farbe annimmt. In feuchter Luft erleidet es aber nur erſt nach längerer Zeit eine Veränderung, wird zwar feucht, zerfließt aber nicht. Schwefelſaures Eiſenoxydul, aus einer völlig neutralen Auflöſung kryſtalliſirt, bekommt ſchon in einigen Stunden oder einem Tage eine ſchmutzig grünliche immer dunkler werdende Farbe. Das Salz hat einen ſüßlich zuſammenziehenden Geſchmack, iſt in der doppelten Menge ſeines Gewichts kalten und in $\frac{3}{4}$ ſeines Gewichts kochenden Waſſers auflöslich, in Alkohol aber ganz unlöslich. Seine Reaction auf Lakmus iſt ſo ſchwach und erſt nach mehreren Secunden oder $\frac{1}{2}$ Minute (um ſo ſpäter, je blauer das Salz war) zum Vorſchein kommend, daß ſie blos von Bildung des Oxydſalzes und dadurch frei werdender Schwefelſäure abzuhängen ſcheint, während gewöhnlicher Eiſenvitriol, ſowie das Oxydſalz, augenblicklich ſauer reagiren. In der Wärme ſchmilzt das ſchwefelſaure Eiſenoxydul in ſeinem Kryſtallwaſſer nach Verdunſten deſſelben, ein weißes waſſerleeres Salz gebend, welches nachher in Waſſer ſich nur langſam auflöſt, aber deſſen ungeachtet unverändertes Oxydulſalz iſt. Bei einem ſtärkeren Feuersgrade wird es zerſetzt, zuerſt in Oxydſalz verwandelt und endlich bleibt nach Verjagung der Säure rothes Eiſenoxyd (S. oben bei Bereitung der Schwefelſ.) als Rückſtand. Die Kryſtalle bleiben, ſo wie die Auflöſung derſelben, in verſchloſſenen Gefäßen unverändert, bleibt aber die Auflöſung der Luft ausgeſetzt, ſo fällt allmählich, ſo wie das Oxydul aus der Luft mehr Sauerſtoff anzieht, gelbes baſiſches ſchwefelſaures Eiſenoxyd nieder, indem das entſtandene Oxyd auch mehr Säure zur Auflöſung bedarf, und die Auflöſung nimmt dabei ſelbſt eine braungelbe Farbe an. Letztere enthält nun ein Gemenge von Oxydul und Oxydſalz, in welchem das Verhältniß des Oxydulſalzes immer geringer wird, je länger die Auflöſung an der Luft ſteht, wobei ſich in demſelben Verhältniß immer mehr baſiſches Oxydſalz niederſchlägt, bis endlich nur ſchwefelſaures Eiſenoxyd in der Flüſſigkeit enthalten iſt. Die friſch bereitete Auflöſung des Eiſenvitriols verſchluckt das Salpetergas in großer Menge und nimmt dadurch eine braune Farbe an; es wurde früher angenommen, daß ſich dabei in der Auflöſung durch Zerſetzung des Waſſers und des 4ten Theils des Salpetergaſes Ammoniak, Salpeterſäure und Eiſenoxyd erzeuge; allein nach Angabe Pelicots (Jour. d. Ph. 1833. S. 644) erfährt das abſorbirte Gas keine Veränderung, indem es durch Hitze wieder mit der früheren Beſchaffenheit ausgetrieben wird. Das Vitriolöl löſt nach Bussy und Lecanu (Jour. Pharm. II. 341) den Eiſenvitriol mit roſenrother, und bei größerer Sättigung mit purpurrother Farbe auf. Durch behutſames Hinzufügen von Waſſer, ſo daß keine bedeutende Erhitzung entſteht, verſchwindet die Farbe allmählig, ſo auch durch Salpeterſäure, Braunſtein und braunes Bleioxyd. Destassins de Richemont (Journ. d. Ch. med.

Oct. 508) empfiehlt die Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls in Vitriolöl als Reagens auf Salpetergas und um Salpeterſäure oder ſalpetrige Säure für ſich oder in Verbindungen zu entdecken. Er fand, daß, wenn unter dieſen Umſtänden Eiſenoxydul mit freiem oder eben entſtehendem Salpetergas zuſammen kommt, ſogleich eine rothe Farbe entſtehe, und daß man, um Salpeterſ. zu entdecken, nur zur concentrirten Schwefelſ. einige Tropfen der zu prüfenden Flüſſigkeit zuzuſetzen und darauf einige Tropfen concentrirter ſchwefelſ. Eiſenoxydullöſung beizufügen habe, um jene Färbung zu beobachten. Dieſe Verſuche ſtimmen aber nicht mit den oben erwähnten von Bussy und Lecanu überein, nach denen die rothe Farbe der Auflöſung des Eiſenvitriols in Vitriolöl ſelbſt zukommt.

Reiner Eiſenvitriol muß die oben angegebenen Eigenſchaften beſitzen; haben die Kryſtalle durch anfangende Verwitterung zum Theil eine gelbe Farbe angenommen, ſo ſind ſie deshalb zum Arzneigebrauch noch nicht verwerflich; dagegen iſt er aber noch beſonders genau auf eine leicht mögliche Verunreinigung mit Kupfer zu prüfen. Der Kupfergehalt wird entdeckt, wenn man etwas Eiſenvitriol in 6—8 Theilen Waſſer auflöſt, einige Tropfen Vitriolöl zufügt und in die Auflöſung eine blanke Meſſerklinge ſtellt; nach kurzer Zeit erſcheint dann das Eiſen mit einer Kupferhaut überzogen. Man kann auch die Eiſenſalzauflöſung mit Ätzammoniak niederſchlagen, und letzteres im Überſchuß zuſetzen; iſt Kupferoxyd vorhanden, ſo löſt es ſich in der Ammoniakflüſſigkeit auf, die, über dem gefällten Eiſenoxyd ſtehend, eine blaue Farbe angenommen hat. Der Eiſenvitriol kann aber auch Zinkſalz enthalten, wenn nehmlich ein käuflicher, mit Eiſen von Kupfer gereinigter Eiſenvitriol für reines Salz ausgegeben worden iſt. Da das Zinkoxyd eben ſo, wie das Kupferoxyd, in Ätzammoniak auflöslich iſt, ſo darf man nur die zuerſt von einem etwannigen Hinterhalt von Kupferſalz durch metalliſches Eiſen befreite Eiſenvitriollöſung mit überſchüſſiger Ätzammoniakflüſſigkeit niederſchlagen, die Flüſſigkeit von dem Eiſenoxyd abfiltriren und zur Trockne verdunſten, wo ſich das Ammoniak verflüchtigt, das Zinkoxyd aber im Rückſtand erhalten wird.

Ferrum sulphuricum oxydatum. Sulphas ferricus.
Schwefelſaures Eiſenoxyd.

Das ſchwefelſaure Eiſenoxyd entſteht durch Röſten des Eiſenvitriols an der Luft bis zur Röthe, oder, wenn eine Auflöſung des Eiſenoxydulſalzes der Luft ſo lange ausgeſetzt wird, bis ſich kein Niederſchlag mehr darin bildet, und bis die Auflöſung eine rothbraune Farbe angenommen hat, endlich auch, wenn die Eiſenvitriollöſung mit Salpeterſäure gekocht und durch wiederholtes Auflöſen und Abdampfen zur Trockne von derſelben befreit wird. In dieſen Fällen verbindet ſich das Oxydul im Salze mit noch mehr Sauerſtoff, geht in Oxyd über, und das Salz zerfällt in baſiſches unauflösliches ſchwefelſaures Eiſenoxyd und in auflösliches, ſaures ſchwefelſaures. Iſt die Vitriollöſung zuvor mit halb ſo viel Schwefelſäure verſetzt, als ſie bereits enthält, ſo

geht ſie blos in ſaures ſchwefelſaures Eiſenoxyd über. Letzteres Salz erhält man am reinſten, wenn man 26 Theile Eiſenvitriol in der 4—6fachen Gewichtsmenge deſt. Waſſers auflöſt, der Auflöſung 5 Theile Vitriolöl zuſetzt, dann das Gemiſch in einem geräumigen Kolben oder einer Porcellanſchale bis faſt zum Sieden erhitzt und demſelben in kleinen Antheilen und unter beſtändigem Umrühren mit einem Glasſtabe mäßig verdünnte Salpeterſäure hinzuſetzt, ſo lange als ſich noch Salpetergas oder rothe Dämpfe entwickeln und bis ein Tropfen der Flüſſigkeit von rothem Eiſencyankalium nicht mehr blau gefärbt wird. Die erhaltene gelbrothe Flüſſigkeit gibt durchs Verdampfen keine Kryſtalle, ſondern verwandelt ſich nur in eine braune ſyrupartige Maſſe, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und ſowohl in Waſſer als Alkohol löslich iſt. Beim weitern Verdunſten der dicklichen Salzmaſſe wird zuerſt ein braunes, dann nach ſtärkerer Entwäſſerung ein weißes pulveriges Salz erhalten. Das weiße entwäſſerte Salz zerfließt nur langſam zu einer braunen Flüſſigkeit. Das Salz hat im feſten Zuſtande wegen ſeiner langſamen Auflöſung einen nur ſchwachen Geſchmack, im aufgelöſten aber ſchmeckt es ſehr ſtark eiſenhaft zuſammenziehend. Es löſt ſich nicht in Vitriolöl, ſondern wird durch ſolches aus ſeiner concentrirten wäſſerigen Löſung als waſſerleeres weißes Salz gefällt. Es beſteht aus 1 At. Eiſenoxyd und 3 At. Schwefelſ. Neutrales ſchwefelſaures Eiſenoxyd entſteht durch unmittelbares Auflöſen des Eiſenoxyds in Schwefelſäure und durch nachheriges Abdampfen, wobei zuletzt eine gelblichweiße unkryſtalliniſche Maſſe zurückbleibt, die ſich im Waſſer mit röthlicher Farbe löſt. Durch Glühen verliert es einen Antheil Säure und geht in baſiſches Salz über. Das (ſaure) ſchwefelſaure Eiſenoxyd beſitzt eine im höchſten Grade adſtringirende und fäulnißwidrige Kraft. Es vereinigt ſich mit allen thieriſchen Flüſſigkeiten und weicheren Thierſtoffen, ſie vor Fäulniß bewahrend (Braconnot Jour. d. chim. med. I. p. 170). Das ſchwefelſaure Eiſenoxyd geht mit dem ſchwefelſauren Kali eine Verbindung ein, die in ihrer Kryſtallgeſtalt mit dem gewöhnlichen Alaun übereinkommt, ſo daß beide dem Anſehen nach nicht zu unterſcheiden ſind. In dieſem Salz iſt demnach das Eiſenoxyd als Stellvertreter der Thonerde anzuſehen; es ſoll auch in ſeiner Wirkung dem gewöhnlichen Alaun gleich kommen, ſo daß dieſes Salz fabrikmäßig zubereitet wird. Es hat den Namen Eiſenalaun (Sulphas ferrico kalicus) erhalten. Die Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyds löſt beim Digeriren metalliſches Silber ohne Gasentwicklung auf; es fällt aber beim Erkalten daraus wieder nieder, indem nemlich das Eiſenſalz anfangs in Oxydulſalz und nachher wieder in Oxydſalz übergeht. Doch ſcheidet ſich nicht alles Silber wieder aus, beſonders dann, wenn überſchüſſige Säure vorhanden iſt.

Hydrargyrum sulphuricum. Sulphas hydrargyricus. Vitriolum mercurii. Schwefelſaures Queckſilberoxyd. Queckſilbervitriol.

Die Schwefelſäure wirkt auf das Queckſilber nur in ihrem concentrirten Zuſtande und in der Siedhitze. Es erfolgt die Verbindung unter Entwicklung von ſchwefligſaurem Gas, weil die Oxydation des Queckſilbers auf Koſten der Schwefelſäure ſtatt hat. Das Reſultat iſt je nach den Mengenverhältniſſen beider Stoffe, der Verſchiedenheit der Temperatur und der Dauer ihrer gegenſeitigen Einwirkung verſchieden, ſo daß bald Oxydul- und bald Oxydſalze entſtehen. Das ſchwefelſaure Queckſilberoxydul wird erhalten: 1.) Wenn man 1 Th. Queckſilber mit 1½ Th. Vitriolöl mäßig erhitzt, ſo daß kein Sieden erfolgt, die Einwirkung unterbricht, wenn das Metall in ein weißes Pulver verwandelt iſt, die überſchüſſige Säure abgießt und die Salzmaſſe mit etwas kaltem Waſſer abwäſcht. 2.) Wenn man die Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit Schwefelſäure oder Glauberſalzauflöſung zerſetzt. Die Schwefelſäure iſt dem Queckſilberoxyd näher verwandt, als die Salpeterſäure; daher ſchlägt ſowohl die freie Schwefelſäure als auch ihre auflöslichen Salze, letztere vermöge doppelter Wahlanziehung, aus dem ſalpeterſ. Queckſilberoxydul ſchwefelſaures Queckſilberoxydul nieder. 3.) Durchs Digeriren des ſchwarzen Queckſilberoxyduls mit Schwefelſäure. Das ſchwefelſaure Queckſilberoxydul, nach 1.) bereitet, löſt ſich in 500 Th. kalten und 300 Th. ſiedenden Waſſers auf, daraus in Prismen kryſtalliſirend, zerfällt aber, ſo wie das nach 2.) bereitete Salz durch Kochen mit viel Waſſer in baſiſches Oxydulſalz und in ſich auflöſendes ſaures ſchwefelſaures Queckſilberoxydul. Das baſiſch ſchwefelſ. Queckſilber beſitzt eine gelblichgraue Farbe und wird durch längeres Kochen mit Waſſer zu noch baſiſcherem grünlichgrauem Salze. In ſchwefelſäurehaltendem Waſſer löſt es ſich leicht zum ſauren Salz auf. In der Hitze zerfallen die ſchwefelſauren Queckſilberoxydulſalze in Queckſilber, ſchweflige Säure und Sauerſtoffgas; ein kleiner Antheil Schwefelſäure geht dabei unzerſetzt über. Aus der Auflöſung des ſchwefelſauren Queckſilberoxyduls fällen die Auflöſungen der ätzenden Alkalien ſchwarzes Queckſilberoxdul, die kohlenſauren Alkalien aber kohlenſ. Queckſilberoxydul als ein gelbes Pulver. Schwefelſaures Queckſilberoxyd wird gebildet, wenn man 2 Theile Queckſilber mit 3 Theilen Vitriolöl unter ſtarkem Sieden ſo lange erhitzt, bis die anfangs ſchmutzig ausſehende Salzmaſſe ganz trocken und weiß geworden iſt. Das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd iſt zwar nicht officinell, dient aber zur Bereitung des baſiſchen, ſchwefelſauren Queckſilberoxyds (mineraliſchen Turpeth) und wird deshalb in den Apotheken dargeſtellt. Man muß hiezu reines deſtillirtes Queckſilber anwenden, und daſſelbe mit der concentrirten Schwefelſäure in einer Porcellanſchale oder in einem geräumigen gläſernen Kolben im Sandbade bis zur Umwandlung in die erwähnte weiße Salzmaſſe kochen laſſen. Das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd kann ſich nicht unzerſetzt in Waſſer

auflöſen; damit in Berührung geſtellt, zerfällt es in ein ſaures Salz, das ſich auflöſt und in das genannte baſiſche, welches ungelöſt zurückbleibt. Iſt das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd völlig neutral, ſo wird es an der Luft nicht feucht, wiederſteht auch anfangs der Einwirkung des Waſſers; aber wenn ſie zuſammen digerirt werden, ſo findet die Zerſetzung vollſtändig ſtatt. Das ſaure ſchwefelſaure Queckſilberoxyd ſcheidet ſich beim Verdampfen ſeiner Auflöſung in nadelförmigen Kryſtallen aus, hat einen ſauren, herben, metalliſchen Geſchmack und wird an der Luft leicht feucht. Das an der Luft zerfloſſene Salz bildete das Queckſilberöl (oleum mercurii) der alten Ärzte.

Um nun aus dem ſchwefelſauren Queckſilberoxyd das baſiſche officinelle Salz, den Mineralturpeth (Turpethum minerale, Hydrargyrum sulphuricum flavum) darzuſtellen, zerreibe man das etwas verkühlte Salz in einem gläſernen Mörſer, trage es alsdann in die 6 bis 8fache Menge ſiedendes Waſſer und unterhalte das Sieden ungefähr ¼ Stunde lang. Der Turpeth erſcheint als ein gelber Niederſchlag, den man nach Abſonderung der überſtehenden Flüſſigkeit, welche ſaures Queckſilberſalz aufgelöſt enthält, mit kochendem Waſſer hinreichend ausſüßt, auf einem Filter zwiſchen Löſchpapier gegen das Licht geſchützt trocknet und an einem dunklen Ort aufbewahrt. Aus der zuerſt abgegoſſenen Flüſſigkeit kann das Queckſilber durch Kupfer reguliniſch oder durch Ätzkali als gelbes Oxyd ausgeſchieden werden.

Der Mineralturpeth hat eine hellpommeranzengelbe Farbe, die ſich durch den Einfluß des Sonnenlichts, beſonders im feuchten Zuſtande, in Grau oder Schwarz verwandelt; er iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich und erfordert von kaltem Waſſer 2000, von heißem dagegen 600 Th. zur Auflöſung. Er iſt anfangs geſchmacklos, dann aber entwickelt er einen widerlich metalliſchen Geſchmack. Alle Arten des ſchwefelſauren Queckſilberoxyds werden in der Hitze zerlegt in ähnliche Produkte, wie das Oxydulſalz. Die Reinheit des Mineralturpeths iſt daran zu erkennen, daß er ſich in der Hitze vollſtändig verflüchtigt und mit Schwefelſäure ſich anfangs in ein weißes Salz verwandelt, in mehr Schwefelſäure aber vollkommen auflöslich iſt.

Aus der Auflöſung des ſchwefelſ. Queckſilberoxyds ſcheiden die fixen Alkalien und das Kalkwaſſer gelbes Queckſilberoxydhydrat, die kohlenſauren fixen Alkalien aber ein braunes Pulver, das jedoch nur wenig Kohlenſäure enthält. Die Ätzammoniakflüſſigkeit ſcheidet zwar auch Queckſilberoxyd aus der ſchwefelſauren Queckſilberoxydlöſung; zugleich erzeugt ſich aber auch eine 3fache Verbindung aus Queckſilberoxyd, Schwefelſäure und Ammoniak, die in überſchüſſigem Ammoniak auflöslich iſt und durch gelindes Verdunſten aus dieſer Auflöſung in kleinen Kryſtallen anſchießt.

Zincum sulphuricum. Sulphas zincicus. Vitriolum zinci. Schwefelſaures Zinkoxyd. Zinkvitriol.

Das Zink löſt ſich in erhitzter Vitriolſäure auf, damit unter Entwicklung von ſchwefliger Säure eine weiße feſte Maſſe bildend, die aus ſchwefelſau-

rem Zinkoxyd beſteht. Leichter und unter lebhaftem Aufbrauſen erfolgt die Auflöſung des Zinks in verdünnter Vitriolſäure, aus welcher Auflöſung das ſchwefelſaure Zinkoxyd beim Verdunſten in Kryſtallen anſchießt. Zuweilen findet man den Zinkvitriol, wiewohl ſelten, völlig gebildet in der Natur. Er wird im Großen durch Röſten der ſchwefelzinkhaltigen Erze, Auslaugen der verwitterten Maſſe und Kryſtalliſiren der Lauge gewonnen. Das kryſtalliſirte Salz wird nochmals in einem kupfernen Keſſel in ſeinem Kryſtallwaſſer geſchmolzen, die aufſchwimmenden Unreinigkeiten abgeſchöpft, dann in hölzerne Tröge ausgegoſſen, bis faſt zum Erkalten umgerührt, wo es ſo locker wie Schnee erſcheint, und hierauf in hölzerne Käſten oder kugelförmige Formen feſt zuſammengedrückt. In dieſen Formen backt es durch Stehen feſt zuſammen und erlangt die Weiße, Feſtigkeit und das übrige Anſehen des Hutzuckers. Der käufliche Zinkvitriol iſt indeſſen nie rein; denn da die Zinkerze auch noch andere Metallverbindungen, wie Eiſen, Blei ꝛc. auch erdige Stoffe enthalten, die ebenfalls zugleich verwittern, ſo ſind die aus dieſen Beimiſchungen erzeugten ſchwefelſauren Mittelſalze dem Zinkvitriol beigemengt, wodurch er zum Arzneigebrauch untauglich wird. Es muß daher das zum Arzneigebrauch beſtimmte ſchwefelſaure Zinkoxyd in den Apotheken ſelbſt bereitet werden durch Auflöſen des metalliſchen Zinks in verdünnter Schwefelſäure. Nach Wakenroder (Ann. d. Phar. X. S. 40) enthält das käufliche metalliſche Zink gewöhnlich Eiſen, Kadmium, Schwefelblei und eingemengte Kohlentheilchen, iſt aber von Arſenik, Kobalt und Nikel ganz frei und enthält von Kupfer und Mangan nur Spuren beigemengt. Um nun aus dieſem unreinen Zink ein reines ſchwefelſaures Salz darzuſtellen, iſt folgendes Verfahren zu befolgen: Man übergieße in einer Schale oder offnen Flaſche Zinkſtückchen oder granulirtes Zink mit ſeinem gleichen Gewichte Vitriolöl, das zuvor mit ſeiner 3fachen Gewichtsmenge Waſſers verdünnt worden, und laſſe beide Subſtanzen ſo lange mit einander in Berührung, bis auch beim Umrütteln der Flüſſigkeit keine Gasentbindung mehr Statt findet, wobei Anwendung von Wärme mehr nachtheilig als nützlich iſt, da bei langſamer Einwirkung weniger Eiſen aufgelöſt zu werden ſcheint. Die Oxydation des Zinks erfolgt hiebei auf Koſten des Sauerſtoffs des Waſſers, während der Waſſerſtoff deſſelben gasförmig entweicht und das Aufbrauſen der Flüſſigkeit bedingt. Das gebildete Zinkoxyd wird ſogleich von der Schwefelſäure aufgelöſt; die geſättigte Auflöſung enthält aber auch ſchwefelſaures Eiſenoxydul, ſchwefelſaures Kadmium ꝛc., iſt aber von Bleiſalz frei, da dieſes als unauflöslich in Waſſer im Rückſtande bleibt. Man gieße jetzt die Flüſſigkeit von dem Rückſtande ab, ſetze dieſelbe mit einer neuen Menge granulirtem Zink in Berührung und laſſe beide ſo lange ſtehen, bis eine mit Schwefelſäure ſtark angeſäuerte Probe derſelben von Schwefelwaſſerſtoffgas nicht mehr gefärbt oder farbig niedergeſchlagen wird. Sämmtliche fremde Metalle, ſowohl die in dem Zink, als auch die in der rohen Schwefelſ., welche durch Schwefelwaſſerſtoff aus ſauren Auflöſungen fällbar ſind, werden bei dieſer längern Berührung der Zinkauflöſung mit überſchüſſigem Zink vollſtändig abgeſchieden. Die auf dieſe Weiſe behandelte ſchwefelſaure

Zinkauflöſung liefert nun beim Verdampfen in einer Porzellanſchale bis zum Kryſtalliſationspunkt einen von überſchüſſiger Säure freien Zinkvitriol, der oft, beſonders bei langſam erfolgter Auflöſung des Zinks, nur unbedeutende Spuren von Eiſenoxydul als einzige fremde Beimiſchung enthält. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Lauge liefert bei weiterem Verdunſten noch einen Antheil Kryſtalle, bis zuletzt eine Mutterlauge zurück bleibt, die als unbrauchbar wegzugießen iſt. Sämmtliche Kryſtalle ſind zwiſchen ſauberem Löſchpapier zu trocknen und in einem Glaſe aufzuheben.

Der geringe Eiſengehalt eines ſolchen Zinkvitriols kommt bei ſeiner medizinischen Anwendung nicht im Betracht; ſoll indeſſen ſeine Auflöſung zur Darſtellung des Zinkoxyds dienen, ſo muß auch die letzte Spur Eiſen daraus entfernt werden. Zu dieſem Zweck iſt der Auflöſung zuerſt ſo lange kohlenſaure Natrumlöſung zuzuſetzen, bis ein ziemlich ſtarker Niederſchlag entſtanden iſt, und dann ſo lange Chlorgas hindurchzuleiten, bis faſt alles Zinkoxyd wieder aufgelöſt iſt, und der Niederſchlag eine braune Farbe angenommen hat. Das Chlor löſt, wenn es durch die ſuspendirtes Zinkoxyd enthaltende Flüſſigkeit ſtrömt, daſſelbe auf, während das Eiſen als unauflösliches Hyperoxyd abgeſchieden wird. Es ſind zwar noch viele Verfahrungsarten empfohlen worden, den Eiſengehalt aus dem Zinkſalze zu entfernen; allein ſie führen theils nicht zum Zweck, theils ſind ſie mit vielen Weitläuftigkeiten verbunden. Die Preuß. Phar. ſchreibt vor, durch Glühen des Zinkvitriols mit Salpeter das Eiſenoxydul in Oxyd zu verwandeln, welches dann beim Auflöſen des geglühten Salzes ungelöſt zurück bleiben würde; allein es wird dadurch nicht alles Eiſenoxyd entfernt, wie ſchon Schindler und Dulk erkannt haben. Eben ſo läßt ſich aus der mit kohlenſ. Zinkoxyd geſättigten Zinkvitriolauflöſung durch Schwefelkaliumlöſung keineswegs, wie Martius (Buch. Repert. XLI S. 203) angegeben hat, der Eiſengehalt entfernen; denn ſo lange die Flüſſigkeit noch ſauer reagirt, fällt das Schwefelkalium das Eiſen nicht, und iſt ſie neutral, ſo fällt dann auch Schwefelzink mit nieder, indem bekanntlich noch in ziemlich ſauer reagirenden Zinkauflöſungen durch Schwefelwaſſerſtoff ein Niederſchlag entſteht. Schon früher befolgte Döbereiner (Handbuch der pharmaz. Chemie 1831. S. 632) Veltmanns Verfahren, die Zinkauflöſung durch kohlenſaures Zinkoxyd und Chlorwaſſer zu reinigen; allein dieſes Verfahren hat die Unbequemlichkeit, daß es eine große Menge Chlorwaſſer erfordert, und daher bei Reinigung größerer Quantitäten hinſichtlich der Gefäße manche Schwierigkeit ſtatt finden dürfte. Der gewöhnliche käufliche Zinkvitriol läßt ſich zwar durch Zink und Chlorgas auf die angegebene Weiſe ebenfalls von den fremden Metallbeimiſchungen reinigen, da er aber auch ſtets mit erdigen Stoffen verunreinigt iſt, die hiebei nicht von dem ſchwefelſauren Zink zu trennen ſind, ſo kann auch daraus das letztere Salz nicht rein dargeſtellt werden.

Das ſchwefelſaure Zinkoxyd bildet Kryſtalle, ähnlich denen des Bitterſalzes, bei langſamer Verdampfung der Auflöſung ſchießen aber große ſäulen

förmige Kryſtalle an, die an der Luft auf der Oberfläche verwittern und einen zuſammenziehenden metalliſch beizenden Geſchmack beſitzen. In der Wärme zergeht das ſchwefelſaure Zinkoxyd in ſeinem Kryſtallwaſſer, dieſes entweicht, und waſſerfreies Salz bleibt als eine weiße ſtrengflüſſige Maſſe im Rückſtande. Stärker erhitzt zerſetzt ſich ein Theil ſeiner Säure in Sauerſtoffgas und ſchweflige Säure; bei lange fortgeſetztem Glühen entweicht zuletzt concentrirte Schwefelſäure, und das Salz iſt jetzt in Zinkoxyd verwandelt worden. Mit Schwefel oder Kohle geglüht, wird es zu Schwefelzink. Von kaltem Waſſer erfordert es 2½mal ſein Gewicht zur Auflöſung, von kochendem aber etwas weniger, als ſein gleiches Gewicht. Die ätzenden Alkalien fällen daraus weißes Zinkoxyd, wobei aber zu bemerken iſt, daß ſie daſſelbe, im Überſchuß zugeſetzt, wiederum auflöſen. Kohlenſaure Alkalien ſcheiden das Zinkoxyd mit Kohlenſäure verbunden ab, welches ebenfalls von kohlenſaurem Ammoniak aufgelöſt wird, dagegen kohlenſaures Kali keine auflöſende Wirkung darauf zeigt. Enthält die Zinkauflöſung zugleich Salmiak, ſo erſcheint auf Zuſatz des kohlenſauren Kali in der Kälte kein Präcipitat, wenn der Salmiak hinreichend war, das Oxyd zurückzuhalten; nur nach längerem Sieden und der Zerſetzung dieſes Salzes erfolgt Ausſcheidung des Oxyds. Das kryſtalliſirte ſchwefelſaure Zinkoxyd iſt zuſammengeſetzt aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Schwefelſäure und 7 At. Waſſer, erhält demnach in 100 Theilen 28,06 Zinkoxyd, 27,97 Schwefelſäure, 43,96 Waſſer.

Das reine ſchwefelſaure Zinkoxyd wird im neutralen Zuſtande von Schwefelwaſſerſtoffgas milchig getrübt oder weiß gefällt, darf daher, iſt es von andern Metallſalzen frei, weder gelb noch braun oder ſchwarz gefärbt oder niedergeſchlagen werden. Iſt es noch etwas eiſenhaltig, ſo verurſacht zugeſetzte Galläpfeltinktur, die auf das Zinkſalz keine Wirkung äußert, eine Färbung.

Ein baſiſch ſchwefelſaures Zinkoxyd oder drittelſchwefelſaures Zinkoxyd entſteht, wenn die Auflöſung des Zinkvitriols mit Ätzlauge ſo vermiſcht wird, daß ſich nur ein Theil des Salzes zerſetzen kann, oder wenn man die Auflöſung anhaltend mit Zinkoxyd kocht. Es iſt ein weißes voluminöſes Pulver, das ſich nicht in kaltem, aber in kochendem Waſſer auflöſt, ſich daraus beim Erkalten in glänzenden kleinen Kryſtallen abſetzend, welche ſich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut aufgeſtrichen werden können.

Anderthalb ſchwefelſaures Zinkoxyd kryſtalliſirt aus dem Rückſtand von der Waſſerſtoffgasbereitung mittelſt Zink und verdünnter Schwefelſäure oder, wenn metalliſches Zink mit ſehr verdünnter Säure im Überſchuß ohne alle Erwärmung in Berührung kommt. Dieſes Salz hat einen ſo ſtyptiſch beißenden Geſchmack, daß, wenn man nur das Geringſte davon in den Mund nimmt, der Speichel augenblicklich mit Blut gefärbt wird.

Acidum tartaricum. Sal essentiale tartari. Weinſteinſäure. Weinſäure, weſentliches Weinſteinſalz.

Die Weinſteinſäure findet ſich nur im Pflanzenreiche. Im freien Zuſtande iſt ſie in den Tamarinden, unreifen Trauben, in der Ananas ꝛc., enthalten; gewöhnlich aber kommt ſie an Baſen gebunden vor, ſo an Kali, in welcher Verbindung ſie in großer Menge als ein ſaures Salz im Safte der Trauben aufgelöſt iſt, das ſich daraus während der geiſtigen Gährung deſſelben in den Fäſſern in Verbindung mit andern Subſtanzen abſondert, und im Handel unter dem Namen Weinſtein bekannt iſt. Zu ihrer Darſtellung wird immer der gereinigte Weinſtein angewendet, aus welchem zuerſt die Weinſteinſäure auf eine Baſis übertragen werden muß, welche mit der Schwefelſäure ein im Waſſer ſehr ſchwer auflösliches Salz gibt, gewöhnlich an Kalkerde oder an Bleioxyd, aus welchem Salze ſie dann mittelſt verdünnter Schwefelſäure abgeſchieden wird. Das Verfahren iſt folgendes: Ein Theil feingepulverter gereinigter Weinſtein wird mit 10 Th. Waſſer in einem zinnernen Keſſel bis zum Kochen erhitzt, dann wird ſo lange in kleinen Antheilen unter fortwährendem Umrühren fein gepulverte vorher durch ſorgfältiges Auskochen mit Waſſer gereinigte eiſenfreie kohlenſaure Kalkerde (Kreide) zugeſetzt, als ein Aufbrauſen erfolgt, wozu auf 100 Th. Weinſtein ungefähr 28 Th. der letzteren erforderlich ſind. Der Weinſtein beſteht aus 1 At. Kali und 2 At. Weinſteinſäure; das 2te Verhältniß der Säure deſſelben zerlegt den zugeſetzten Kalk zu ſchwerauflöslicher weinſteinſaurer Kalkerde, und ſcheidet die Kohlenſäure unter Aufbrauſen aus. Die über der gefällten weinſteinſauren Kalkerde ſtehende Flüſſigkeit, welche neutrales weinſteinſaures Kali enthält, wird abgegoſſen und entweder durch Verdampfen zur Trockne auf dieſes Salz benützt, oder man kann das weinſteinſaure Kali durch aufgelöſten ſalzſauren Kalk (Chlorcalcium), von welchem man ſo lange hinzu gießt, als noch ein Niederſchlag entſteht, in weinſteinſaure Kalkerde und ſalzſaures Kali zerſetzen. Sämmtliche weinſteinſaure Kalkerde iſt nun ſo oft mit kaltem Waſſer auszuwaſchen, bis ſolches geſchmacklos abläuft, welches Auswaſchen dadurch ſehr erleichtert wird, daß der weinſteinſaure Kalk wegen ſeiner Schwere ſehr ſchnell in dem Waſſer zu Boden ſinkt. Nach dem Abgießen der erſten Lauge zeigt ſich auf der Oberfläche der weinſteinſ. Kalkerde ein ſchmutziger Überzug, welcher leichter, als jene ſelbſt iſt, daher auch leicht durch bloßes Abſpühlen getrennt werden kann. Die Trennung dieſes Überzugs von dem Salze iſt nothwendig; denn ſonſt beſitzt die daraus geſchiedene Säure eine braune Farbe. Um nun die Weinſteinſäure von der Kalkerde zu trennen, wird die vorher getrocknete weinſteinſ. Kalkerde in einem geräumigen Topfe oder in einem gläſernen Kolben mit ſo viel reinem Waſſer angerührt, daß dadurch ein dünnflüſſiger Brei entſteht, dann auf 16 Theile des in Arbeit genommenen weinſteinſauren Kalks 7 Theile Vitriolöl behutſam zugeſetzt und das erwärmte Gemiſch 24 Stunden lang unter öfterm Umrühren im Sandbade digerirt, wobei die Hitze bei nicht zu großen Quantitäten bis zum Sieden geſteigert wer-

den kann. Hat man alle Weinſteinſäure des Weinſteins an Kalkerde gebunden, ſo kann man den weinſteinſauren Kalk, ohne ihn vorher zu trocknen, genau mit noch einmal ſo viel Schwefelſäure behandeln, als Kreide angewendet wurde. Bei großen Quantitäten kann das Gemenge, um die Zerlegung zu befördern, in einem metallenen Keſſel eine Zeit lang unter ſtetem Umrühren, um das ſonſt ſtarke Spritzen zu verhüten, gekocht werden, wobei aber das verdunſtete Waſſer erſetzt werden muß. Dabei verbindet ſich die Schwefelſäure wegen näherer Verwandtſchaft zur Kalkerde mit derſelben zu Gyps, die in Freiheit geſetzte Weinſteinſäure bleibt dagegen im Waſſer aufgelöſt. Nach gehöriger Digeſtion wird das Gemeng durch einen Spitzbeutel filtrirt, der rückſtändige Gyps mit kaltem Waſſer abgewaſchen und zuletzt zwiſchen einer hölzernen oder zinnernen Preſſe ausgepreßt, um alle demſelben anhängende Weinſteinſäure zu entfernen. Die ſämmtliche filtrirte ſaure Flüſſigkeit, welche neben der Weinſteinſäure noch etwas Gyps enthält, iſt jetzt durch ruhiges Stehenlaſſen zu klären, dann von den zu Boden gefallenen Unreinigkeiten klar abzugießen, der trübe Reſt zu filtriren und hierauf in Glas- oder Porcellanſchalen bis zur dünnen Syrupsconſiſtenz langſam zu evaporiren. Von dem wieder ausgeſchiedenen Gyps iſt die flüſſige Säure noch warm durch ein mit Waſſer benetztes leinenes Tuch zu trennen, dann in dem vorigen Gefäß im Sandbade bei gelindem Feuer bis zu dem Punkt abzurauchen, wo etwas davon herausgenommen beim Erkalten größtentheils erſtarrt. Die ſo weit eingedickte Säure wird nun vom Feuer entfernt, nach dem Erkalten in 1½ Th. deſt. Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung von dem weniger noch abgeſetzten Gyps durch ein leinenes Tuch geſchieden und in einer Schale auf der lauwarmen Stelle eines ſchwach geheizten Stubenofens oder im Sommer an einem von der Sonne beſchienenen Ort der Kryſtalliſation überlaſſen. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Lauge liefert nach vorherigem Verdampfen noch mehr kryſtalliſirte Weinſteinſäure; ſollte jedoch die Lauge gefärbt ſeyn, ſo muß ſie vorher durch Digeriren mit friſchgeglühtem Kohlenpulver oder kochend durch tropfenweiſe zugeſetzte Salpeterſäure entfärbt werden. Bei Behandlung großer Mengen Flüſſigkeit kann das Verdampfen auch in flachen kupfernen oder bleiernen Keſſeln geſchehen; doch muß nachher die concentrirte flüſſige Säure durch Schwefelwaſſerſtoff von aufgenommenem Metalloryd befreit werden. Erſcheint die kryſtalliſirte Säure gelb, ſo iſt ſie wieder in Waſſer aufzulöſen, mit Kohlenpulver zu kochen und durch wiederholte Kryſtalliſation zu reinigen. Die zur Zerlegung der weinſteinſauren Kalkerde vorgeſchriebene Menge Schwefelſäure iſt hierzu mehr als hinreichend; es iſt aber auch nothwendig, daß ſie in ſolcher Quantität vorhanden iſt, um nicht blos eine völlige Abſcheidung der Weinſteinſäure zu bewerkſtelligen, ſondern auch, um durch einen geringen Überſchuß die Kryſtalliſation der Säure zu fördern, indem etwa vorhandener weinſteinſaurer Kalk jener hinderlich erſcheint. Zu viel freie Schwefelſäure wirkt jedoch gleichfalls nachtheilig, da ſie in der Hitze zerſtörend auf die Weinſteinſäure wirkt, ſich auch den Kryſtallen anhängt, ſo daß dieſe an der Luft feucht werden. Man hilft dieſem Fehler durch wiederhol-

tes Auflöſen und Kryſtalliſiren unter Mitwirkung eines kleinen Zuſatzes von chlorſaurem Kali oder von etwas weinſteinſaurer Kalkerde ab, ſo wie ſich in der Weinſteinſäure aufgelöſte weinſteinſaure Kalkerde dadurch beſeitigen läßt, daß man noch ſo lange Schwefelſäure zutröpfelt, als Gyps niederfällt. Obwohl der reine (ätzende) Kalk der Weinſteinſäure näher verwandt iſt, als das Kali, daher auch auf naſſem Wege den Weinſtein vollkommen zerlegt, ſo iſt doch ein darauf gegründetes Verfahren zur Darſtellung der Weinſteinſäure nicht praktiſch, da in der Flüſſigkeit neben der freien Weinſteinſäure ein 3faches aus Weinſteinſäure, Kalkerde und Kali beſtehendes Salz zurückbleibt. Dagegen ſoll die Zerſetzung des neutralen weinſteinſ. Kalis mit überſchüſſiger Kalkerde beſſer gelingen; man ſättige daher zuerſt 1 Theil Weinſtein vollkommen mit Kali, koche dann die neutrale Lauge eine Stunde lang mit 8 Th. gebrannten Kalks, decantire die Lauge, welche kalkfreies Ätzkali enthält, von dem Niederſchlag ab, ſüße ihn mit Waſſer aus, entferne daraus den überſchüſſigen Kalk mit Salz- oder Eſſigſäure, und behandle dann den zurückbleibenden weinſteinſauren Kalk, wie angegeben worden iſt. Nach Desfosses (J. d. pharm. 1829. nov. 615) läßt ſich mit Vortheil für die Wohlfeilheit bei Bereitung der Weinſteinſäure Gyps anſtatt Chlorcalcium zur Zerſetzung des neutralen weinſteinſauren Kalis anwenden, welches man nach Sättigung des Weinſteins durch Kreide erhält. Man geht hiebei ſo zu Werke: Nachdem der Säureüberſchuß des Weinſteins durch die Kreide geſättigt iſt, wird der weinſteinſaure Kalk gewaſchen und die Waſchwaſſer aufgehoben. Nach dem darauf dieß erſte weinſteinſaure Kalkſalz mit Schwefelſäure zerſetzt und der Niederſchlag hinlänglich, zur Entfernung aller Weinſteinſäure, gewaſchen worden iſt, läßt man die Waſchwaſſer, welche das neutrale weinſteinſ. Kali enthalten, ¼ Stunde lang mit dem bei der erſten Operation erhaltenen Gyps kochen; es bildet ſich dann wiederum weinſteinſaure Kalkerde, die man dann mit Schwefelſäure zerſetzt. — Der Weinſtein ſelbſt wird, obwohl in der Wahlanziehung zu den Baſen die Weinſteinſ. der Schwefelſ. nachſteht, durch letztere doch nur ſchwierig und nur zum Theil zerlegt, da das Kali ſehr innig mit der Weinſteinſäure verbunden iſt. Erhitzt man ein Gemiſch aus 1 Th. Vitriolöl mit 5 Th. Waſſer bis zum Kochen und ſetzt allmählich 4 Th. gepulverten Weinſtein zu, ſo fällt ein Gemenge nieder, beſtehend aus unzerſetztem Weinſtein, ſchwefelſaurem Kali und Gyps (letzterer gebildet aus dem im Weinſtein enthaltenen weinſteinſauren Kalk), von welchen Salzen ſich dann beim Abdampfen der Flüſſigkeit noch mehr ausſcheidet. Hat die Flüſſigkeit zuletzt eine ſyrupdicke Conſiſtenz erlangt, ſo gerinnt ſie beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen Maſſe, die aus ſaurem ſchwefelſaurem Kali und Weinſteinſäure beſteht. Durch Behandlung mit Alkohol läßt ſich daraus die Weinſteinſ. mit Hinterlaſſung des ſchwefelſ. Salzes entfernen; wird dann der Alkohol von der Säure durch Deſtillation geſchieden, ſo kann die rückſtändige S. durch Auflöſen in Waſſer und Verdunſten der Auflöſung in Kryſtalle gebracht werden. Nach Erdmann (Buch. Rep. XLIX S. 114) kann man den Weinſtein auf Weinſteinſ. und kohlenſaures Kali zugleich benutzen, wenn man 1 Th. Kreide in

warmem Eſſig auflöſt, dann einen andern Theil Kreide mit Waſſer kocht, und mit Weinſtein ſättigt und filtrirt. Beide Flüſſigkeiten werden zuſammengegoſſen, erwärmt und der Ruhe überlaſſen; es entſteht dann eine Zerſetzung der beiden darin aufgelöſten Salze, der eſſigſauren Kalkerde und des weinſteinſauren Kalis, in weinſteinſaure Kalkerde und in eſſigſaures Kali; die Auflöſung des letztern wird abfiltrirt, zur Trockne abgeraucht, dann das Salz durch Glühen in kohlenſaures Kali verwandelt oder auch zur Darſtellung des concentrirten Eſſigs verwendet. Der weinſteinſaure Kalk, der beide Niederſchläge bildet, iſt auf gewöhnliche Weiſe durch Schwefelſäure zu zerſetzen. Die Abwaſchwaſſer des Gypſes, die nur wenig Weinſteinſäure enthalten, können, da ſie die Verdampfungskoſten nicht tragen, vortheilhafter auf Eſſig benutzt werden, wenn man braunen Zucker darin auflöſt, etwas rohen Eſſig zuſetzt und an einen warmen Ort ſtellt. Durch die eintretende ſaure Gährung wird auch die in der Flüſſigkeit befindliche Weinſteinſäure in Eſſigſäure verwandelt.

Die Weinſteinſäure bildet farbloſe 4 und 6ſeitig kryſtalliſirte Säulen, zuweilen ſchießt ſie auch in rautenförmigen 4ſeitigen Tafeln an; die Kryſtalle ſind unvollkommen durchſichtig, weiß, trocken, luftbeſtändig. Zuweilen werden ſie beim Zerreiben zu einem dicken Teige, was von mechaniſch interponirtem Waſſer herrührt. Die Weinſteinſäure hat einen angenehmen, etwas ſcharfen, ſtark ſauern Geſchmack, dem der Zitronenſäure ähnlich, erfordert zur Auflöſung 2 Theile kaltes, aber nur gleiche Gewichtstheile ſiedendes Waſſer, und iſt auch in Alkohol löslich. Letzterer raubt ihr die Fähigkeit, zu kryſtalliſiren, welche ſie aber nach Verjagung des Alkohols durch öfteres Auflöſen in Waſſer wieder erlangt. Die ſehr verdünnte wäßrige Auflöſung bedeckt ſich, an der Luft ſtehend, mit Schimmel, geht aber bei Zuſatz von Alkohol in Eſſigſäure über. Sie ſchmilzt in der Hitze, ohne ihr Waſſer fahren zu laſſen, welches ſie erſt dann verliert, wenn ſie ſtatt deſſelben eine Baſe aufnehmen kann; ohne dieſes Waſſer kann ſie aber nicht für ſich beſtehen. Die bei 121° geſchmolzene Säure, die eine waſſerhelle Flüſſigkeit darſtellt, geſteht beim Erſtarren zu einer weißen durchſcheinenden harten, an der Luft zerfließenden Maſſe. In einer Retorte erhitzt kommt ſie anfangs in Fluß, wird aber bei ſteigender Erhitzung zerlegt und giebt mit Zurücklaſſung einer ſchwammigen Kohle kohlenſaures Gas, Kohlenwaſſerſtoffgas, Waſſer, brenzliches Öl, Eſſigſäure und brenzliche Weinſteinſäure. An der Luft erhitzt ſchäumt die Weinſteinſäure auf, verbreitet einen eigenthümlichen, jenem des gebrannten Zuckers ähnlichen Geruch, entzündet ſich, brennt mit Flamme und hinterläßt wenig feine Kohle. Von Salpeterſäure wird ſie in Sauerkleeſäure, Eſſigſäure und Äpfelſäure umgewandelt, durch verdünnte Schwefelſäure geht ſie bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmoſph. unter Entwicklung von ſchwefligſ. Gas in Eſſigſäure, durch nordhäuſer Vitriolöl bei einer dem Siedpunkt deſſelben nahen Temperatur in Kohlenoxydgas und Waſſer, und durch Manganoxyd und Schwefelſäure in Ameiſenſäure über. — Wird kryſtalliſirte Weinſteinſäure mit braunem Bleioxyd bei + 12—15 R. zuſammengerieben, ſo erglüht

das Gemenge nach wenig Augenblicken unter Ausſtoßung des Geruchs nach Ameiſenſäure. Ein Gemenge von gepulverter Weinſteinſäure und Boraxſäure zerfließt an mit Feuchtigkeit geſättigter Luft, an welcher jede der Säuren für ſich trocken bleibt. In der Wahlanziehung zu den Baſen ſteht die Weinſteinſäure im Allgemeinen nur der Schwefel-, Sauerklee-, Salpeter- und Salzſäure nach, mithin vielen andern vor. Allein bei dem Kali hat ſie ein ſtarkes Beſtreben, ſich mit demſelben zu einem ſauren Salz, dem Weinſtein, zu verbinden; ſie entzieht daher ſelbſt den ſtärkſten Säuren ſo viel davon, um in jene Verbindung übergehen zu können. Dem neutralen weinſteinſauren Kali entziehen dagegen die ſchwächſten Säuren ſo viel Kali, daß wieder Weinſtein entſteht. Tröpfelt man in aufgelöſte Weinſteinſäure aufgelöſtes kohlenſaures Kali, ſo entſteht entweder ſogleich, oder wenn die Auflöſungen ſehr verdünnt waren, nach einiger Zeit ein körniger Niederſchlag von Weinſtein. In Kalk-, Baryt- und Strontianwaſſer, ſo wie in der Bleizuckerauflöſung, bringt die Weinſteinſäure weiße Niederſchläge hervor, welche ſich in einem Überſchuß der Säure wieder auflöſen. Den Auflöſungen ſehr vieler Oxyde ertheilt die Weinſteinſäure die merkwürdige Eigenſchaft, durch kohlenſaure und ätzende Alkalien nicht gefällt zu werden, wenn ſie ſonſt durch ſie fällbar ſind. Dahin gehören die Oxyde von Eiſen, Mangan, Titan u. ſ. w.; ſo wird auch die Thonerde nicht gefällt und verbindet ſich nicht mit Farbſtoffen, wenn Weinſteinſäure ins Spiel kommt. Die kryſtalliſirte Weinſteinſäure enthält 11,84 pC. Waſſer; ihr ſpec. G. iſt = 1,75. Im waſſerfreien Zuſtande beſteht ſie aus 4 At. Kohlenſtoff, 4 At. Waſſerſtoff und 5 At. Sauerſtoff. Die weinſteinſauren Salze ſind in Waſſer theils auflöslich, theils unauflöslich. In der Hitze werden alle weinſteinſauren Salze zerſtört; bei der trocknen Deſtillation geben ſie dieſelben Produkte, wie die Weinſteinſäure, und hinterlaſſen die Baſe entweder rein oder mit Kohlenſäure verbunden.

Die reine Weinſteinſäure muß weiß, trocken, geruchlos ſeyn und an der Luft nicht feucht werden. Geſchieht letzteres, ſo hängt ihr Äpfelſäure (entſtanden durch Entfärbung einer braunen Weinſteinſäureauflöſung mittelſt Salpeterſäure), Schwefelſäure oder Salpeterſäure an. Schwefelſäure iſt durch ſalpeterſaure Barytlöſung zu entdecken, die in der Auflöſung einer damit verunreinigten Weinſteinſäure einen weißen Niederſchlag erzeugt, der in Salpeterſäure unauflöslich iſt. Ein ſolcher Niederſchlag wird aber auch entſtehen, wenn die Weinſteinſ. durch Gyps verunreinigt iſt; dieß entdeckt aber die Sauerkleeſäure, welche die Kalkerde als ſauerkleeſaure Kalkerde ausfällt. Salpeterſäure gibt ſich beim Erwärmen der Weinſteinſäure durch ihren eigenthümlichen Geruch zu erkennen; auch greift die Auflöſung einer ſolchen Weinſteinſäure metalliſches Queckſilber unter Entbindung von Salpetergas an. Eine grünliche Farbe der Kryſtalle deutet auf Kupferoxyd, ſo wie die gelbliche auf Eiſenoxyd. Jede metalliſche Beimiſchung läßt ſich durch Schwefelwaſſerſtoff, Cyaneiſenkalium und Galläpfeltinktur erkennen, welche Reagentien die Auflöſung der reinen Weinſteinſäure weder färben, noch farbige Niederſchläge darin hervorbringen dürfen. Kalkſalze bleiben bei der Auflöſung

der Weinſteinſ. in Alkohol ungelöſt zurück. Ein geringer Gehalt an Gyps macht indeſſen die Säure zum mediziſchen Gebrauch nicht untauglich. Übrigens darf die Weinſteinſäure beim Verbrennen unter Zutritt der Luft keinen Rückſtand, außer einer Spur von Kohle, hinterlaſſen. 15 Gran Säure in Waſſer gelöſt geben beim Vermiſchen mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Kali in Alkohol 18¼ bis 19 Gran Weinſtein, der ſich als ein kryſtalliniſches Pulver ausſcheidet.

Eine merkwürdige Varietät der Weinſteinſäure iſt die zuerſt von John (Handwörterbuch d. Ch. 1. B. S. 125) beobachtete Traubenſäure, die der aus den Vogeſen kommenden Weinſteinſäure beigeſellt iſt, und ſich gleich dieſer in den Trauben findet. Sie kryſtalliſirt in farbloſen, durchſichtigen, rhombiſchen Säulen, oft auch nur in verworrenen Kryſtallen, die an der Luft etwas trübe werden und weiß beſchlagen. Sie iſt geruchlos und ſchmeckt wie Weinſteinſäure, mit der ſie nach Berzelius genau dieſelben Beſtandtheile gemein hat, alſo mit dieſer iſomeriſch iſt. Von der Weinſteinſäure unterſcheidet ſich die Traubenſäure aber dadurch, daß ſie in Waſſer ſchwerer auflöslich iſt, vom Alkohol nur unbedeutend aufgelöſt wird, und daß ſie den in Waſſer aufgelöſten Gyps fällt, was die Weinſteinſäure nicht thut. Mit dem Kali bildet ſie ein dem Weinſtein völlig analoges ſaures Salz und zerſetzt die Kaliſalze ſchneller, als die Weinſteinſäure.

Möglichſt geſättigte Auflöſungen der Weinſteinſäure und Traubenſäure in Waſſer geben mit Kalkwaſſer, das mit Kalk vollkommen geſättigt iſt, in ſolcher Menge vermiſcht, daß geröthetes Lakmus blau wird, in der Kälte Niederſchläge, während dieß unter gleichen Umſtänden mit der Zitronenſäure und Äpfelſäure der Fall nicht iſt, doch erfolgt bei der ſehr concentr. Auflöſung der Zitronenſäure eine geringe Trübung, dagegen aber die Äpfelſäure weder in der Kälte noch in der Hitze die geringſte Einwirkung zeigt. Erhitzt man nach Brandes (Ann. d. Ph. LX. S. 302) eine mit Kali, Natrum oder Ammoniak geſättigte Auflöſung von Weinſteinſ. mit Platinauflöſung, ſo ſetzt ſich das Platin in fein zertheiltem metalliſchem Zuſtande als ein ſchwarzer Bodenſatz ab. ½ Gran weinſteinſaures Kali, in 10000 Th. Waſſer gelöſt, zeigte in der Wärme noch deutliche Reaktion. Traubenſaure Alkalien theilen dieſe Eigenſchaft der weinſteinſauren; dagegen bei den benzoeſauren, kleeſauren, zitronenſauren und eſſigſauren Salzen nichts dergleichen bemerkt ward.

Kali tartaricum acidum. Bitartras kalicus. Tartarus. Saures weinſteinſaures Kali. Weinſtein.

Der Weinſtein findet ſich in den Säften einiger Früchte, namentlich der Tamarinden und der Weintrauben; auch in verſchiedenen Wurzeln, z. B. der Quecken, des Löwenzahns u. m. a. hat man ihn angetroffen. Der im Handel vorkommende Weinſtein wird aus den Weintrauben gewonnen; der Saft derſelben ſetzt ihn nach Beendigung der geiſtigen Gährung an den Seitenwänden der Fäſſer als eine mehr oder weniger dicke Rinde ab. Indem in

dem gegohrnen Saft die ſtille Gährung fortdauert, entzieht das immer zunehmende Verhältniß von Alkohol dem Weinſtein das Waſſer, wodurch dieſer, da er in der geiſtigen Flüſſigkeit unauflöslich iſt, genöthiget wird, ſich abzuſcheiden. Hat die Weinſteinrinde eine gewiſſe Dicke erlangt, ſo wird ſie von den Dauben des zerlegten Faſſes losgeſchlagen, und kommt in Geſtalt flacher Scherben, ähnlich einer ſchwach gebrannten Töpferwaare unter dem Namen roher Weinſtein in den Handel, oft nimmt man aber auch an demſelben eine deutliche Kryſtalliſation wahr; die Kryſtalle haben dann die Geſtalt eines ſehr kurzen 4ſeitigen Prisma, welches an beiden Enden ſchief abgeſtumpft iſt. Mit dem Weinſtein ſcheiden ſich aber zu gleicher Zeit aus dem Traubenſaft noch einige andere Stoffe ab, wie z. B. weinſteinſaurer Kalk, Hefen, Farbſtoff ꝛc., die denſelben mehr oder weniger verunreinigen. Nach Verſchiedenheit der Weine iſt ſowohl die Menge, als die Reinheit des Weinſteins verſchieden. Der rohe Weinſtein aus dem an den Ufern der Rhone gezogenen Trauben iſt körnig, ſchwer und enthält wenig Extraktivſtoff; der ſich aus den ungariſchen Weinen abſetzende hat eine dünne Schicht, während der aus andern Gegenden kommende Weinſtein weniger Feſtigkeit beſitzt, mehr Extractivſtoff enthält und ſich daher weniger gut raffiniren läßt. Nach der Farbe des Weins iſt auch der rohe Weinſtein in der Farbe verſchieden. Rother Wein ſetzt einen Weinſtein ab, welcher ſtärker gefärbt iſt, als weißer. Daher der Unterſchied zwiſchen rothem und weißem Weinſtein. Dem rohen Weinſtein iſt bisweilen Sand, Thon und dergl. beigemengt; dieſe Stoffe bleiben bei der Auflöſung des Weinſteins in kohlenſaurer Kalilöſung zurück. Eine von Koch beobachtete Verfälſchung mit Kryſtallen von ſchwefelſaurem Kali läßt ſich bei genauer Beſichtigung erkennen; beim Glühen eines ſolchen Weinſteins mit Zuſatz von Kohle entſteht kaliſche Schwefelleber und verdünnte Schwefelſäure, entwickelt aus dem geglühten Rückſtand Schwefelwaſſerſtoffgas. Der rohe Weinſtein verbrennt in einem glühenden eiſernen Tiegel unter Verbreitung eines ſäuerlichen Geruchs, mit Hinterlaſſung einer kalihaltigen Kohle, der auch ein wenig Cyankalium, von der Hefe herſtammend, beigemiſcht iſt. Bei der trocknen Deſtillation liefert der rothe Weinſtein nach Roſe (Journ. für Ch. u. Ph. 3. B. S. 611) eine höchſt widrig riechende und bitter ſchmeckende Flüſſigkeit nebſt einem ſtinkenden brenzlichen Öl.

Aus dem rohen Weinſtein wird durch Hinwegſchaffung der ihn verunreinigenden Subſtanzen der gereinigte Weinſtein, die Weinſteinkryſtalle, dargeſtellt, welche Arbeit das Raffiniren des Weinſteins genannt wird. Das Verfahren dabei beſchreibt Scholz (Lehrbuch der Chemie 2ter B. S. 272) folgendermaßen: In einem kupfernen verzinnten Keſſel werden 8—10 Eimer Waſſer ſiedend gemacht, dann 75 bis 90 Pfund fein gepulverter roher Weinſtein eingetragen, eine halbe Stunde hindurch geſotten; dann wird die ſiedend heiße Flüſſigkeit in einem Bottich filtrirt und 24 bis 30 Stunden dem ruhigen Erkalten überlaſſen. Am Boden des Bottichs finden ſich unreinere, an den Wänden reinere Weinſteinkryſtalle. Beide werden nach abgegoſſener Mutterlauge abgeſondert, in reinem ſiedendem Waſſer aufgelöſt, einige Zeit

hindurch im Sieden erhalten (damit der Extractivſtoff durch höhere Oxydation unauflöslich werde), und das beſchriebene Verfahren noch einmal wiederholt. Iſt der nun kryſtalliſirte Weinſtein noch nicht weiß, ſo löſt man ihn wieder in Waſſer auf, ſetzt aber diesmal 1 Pfund eines weißen, magern Thons zu, welcher durch ſeinen Kalkgehalt den ſauren weinſteinſ. Kalk neutraliſirt und dadurch im Waſſer unauflöslich macht, durch ſeinen Alaunerdegehalt aber die färbenden Theile anzieht und ſie auf dem Filtrum zurückhält. Die weißen Weinſteinkryſtalle werden noch ſchöner, wenn ſie auf Leinwand ausgebreitet einige Tage hindurch dem direkten Sonnenlichte und der freien Luft ausgeſetzt werden. Beim Abdampfen der Weinſteinlöſung, desgleichen beim ſchnellen Abkühlen derſelben entſteht auf der Oberfläche der Lauge eine ziemlich ſtarke Salzhaut, aus ſehr kleinen Kryſtallen beſtehend, die man früher für beſonders reinen Weinſtein hielt und ihn mit dem Namen Weinſteinrahm (Cremor tartari) bezeichnete; er iſt aber blos in der Form von den Weinſteinkryſtallen verſchieden. Der gereinigte Weinſtein enthält aber immer noch 5—14 PC. weinſteinſauren Kalk, der ſich bei der Sättigung des Salzes mit Kali nicht ausſcheidet; auch fand Köne (B. Rep. XLIII 0,410) im Weinſtein einen Gehalt von äpfelſ. Kalk.

Das gereinigte Salz bildet im kryſtalliſirten Zuſtande kleine vierſeitige Prismen, theils auch eine zuſammenhängende Salzrinde, iſt hart, luftbeſtändig, und ſtellt im fein zerriebenen Zuſtande ein weißes Pulver dar, das ſich auf der Zunge ſandig anfühlen läßt. Es hat einen kühlenden, ſchwach ſäuerlichen Geſchmack, röthet Lakmus, und erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 180, in der Kochhitze 14 Theile Waſſer zur Auflöſung. Im Alkohol iſt es unauflöslich. Die wäßrige Auflöſung ſchimmelt mit der Zeit, ſich in Schleim, Kohlenſäure und eine färbende ölartige Subſtanz zerlegend. Der gereinigte Weinſtein verbrennt im Glühfeuer gleich dem rohen Weinſtein unter Erzeugung ähnlicher Produkte. Die ſchwärzliche kohlige Materie, die er hierbei zurückläßt, iſt ſchwer einzuäſchern; ausgelaugt liefert ſie faſt den 4. Theil des Gewichts vom Weinſtein reines kohlenſaures Kali, ohne Beimengung von Cyankalium. Bei der trocknen Deſtillation liefert er eine beſondere brenzliche Säure (S. Acid. pyr. tart.), ſo wie die übrigen beim rohen Weinſtein erwähnten Stoffe. Er iſt ſehr geneigt, mit andern Baſen Doppelſalze darzuſtellen, von welchen Verbindungen mehrere als Arzneimittel gebräuchlich ſind. Mit Salpeter verpufft der Weinſtein lebhaft; 2 Theile Weinſtein und 1 Theil Salpeter geben den ſogenannten ſchwarzen Fluß, gleiche Theile von beiden Salzen den weißen (S. oben bei Kali nitric.). Das reine ſaure weinſteinſaure Kali (Weinſtein) beſteht aus 2 At. Weinſteinſäure, 1 At. Kali, 1 At. Waſſer und enthält in 100 Theilen Kali 24,968; Weinſteinſäure 20,286; Waſſer 4,758. Das Waſſer kann durch Wärme ohne Zerſtörung des Salzes nicht ausgetrieben werden. Zum mediziniſchen Gebrauch ſind die Weinſteinkryſtalle von den ihnen mechaniſch anhängenden Unreinigkeiten zu befreien und in ein ganz feines Pulver zu bringen.

Der Weinſtein iſt noch beſonders auf metalliſche Verunreinigungen zu prüfen, die leicht durch die bei ſeiner Reinigung gebrauchten metallenen Gefäße herbeigeführt werden können. Eine grünlich blaue Farbe der Kryſtalle deutet ſchon auf Kupferoxyd hin, ſo wie eine gelbliche Schattirung Eiſengehalt vermuthen läßt. Beim Übergießen der Kryſtalle mit wäſſeriger Hydrothionſäure dürfen ſie die weiße Farbe nicht verändern und in kochendem Waſſer aufgelöſt von Blutlauge nicht braunroth (Kupfer) oder blau (Eiſen) gefärbt werden. Die Verfälſchung des Weinſteins mit ſchwefelſ. Kali (tart. vitriolat.), die, wie ein erfahrner Materialiſt aus der Rheingegend in der pharmaz. Zeit. (1828. Nr. 3 und 5) erzählt, in gewiſſen Materialhandlungen die Hälfte des Gewichts des Weinſteins betragen ſoll, gibt ſich als ſolches dadurch zu erkennen, daß die wäſſerige Auflöſung des ſo verfälſchten Weinſteins mit Chlorbariumlöſung einen in Salz- oder Salpeterſäure unauflöslichen Niederſchlag hervorbringt. Die grobe Verfälſchung des Weinſteins mit Quarzſtückchen iſt leicht durch Behandeln mit hinreichend kochendem Waſſer zu erkennen, wo der Quarz ungelöſt bleibt. Der Gehalt des Weinſteins an weinſteinſaurem Kalk iſt nicht als eine Verunreinigung deſſelben anzuſehen, da er ſich in jedem kryſtalliſirten Weinſtein findet; dieß iſt ebenfalls mit der wenigen weinſteinſauren Alaunerde der Fall, die den Weinſtein begleitet und bei dem Raffiniren des letztern mit Thon hinzugetreten iſt.

Kali tartaricum. Tartras kalicus. Tartarus tartarisatus. Tartarus solubilis. Weinſteinſaures Kali, tartariſirter Weinſtein, auflöslicher Weinſtein.

Das neutrale weinſteinſaure Kali wird als Nebenprodukt bei der Bereitung der Weinſteinſäure erhalten; es befindet ſich in der Flüſſigkeit aufgelöſt, die bei der Sättigung des Weinſteins mit Kreide über der ausgeſchiedenen weinſteinſauren Kalkerde ſteht und zur Darſtellung des Salzes, indem man ſie zur Trockne bringt, benutzt werden kann. Direkt entſteht es bei der Sättigung des Weinſteins mit kohlenſaurem Kali. Zur Bereitung deſſelben wird eine beliebige Menge kohlenſaures Kali in einem zinnernen Keſſel in der 8 bis 10fachen Menge Waſſer kochend aufgelöſt und unter beſtändigem Umrühren derſelben mit einem hölzernen Spatel löffelweiſe fein gepulverte Weinſteinkryſtalle zugeſetzt, ſo lange als noch ein Aufbrauſen entſteht, und bis die Flüſſigkeit völlig neutral iſt, folglich Curcumäpapier keine Farbenveränderung mehr von ihr erfährt. Röthet die Salzlauge jedoch nach beendigtem Aufbrauſen Lakmuspapier, ſo iſt zu viel Weinſtein hinzugeſetzt worden, in welchem Fall der Flüſſigkeit bis zur völligen Neutraliſation noch eine Auflöſung des kohlenſauren Kali in kleinen Antheilen zugeſetzt werden muß. Auf 1 Theil trockues kohlenſaures Kali kann man 2¼ Theile Weinſtein rechnen. Die Sättigung des kohlenſauren Kalis iſt aber in einem geräumigen Gefäße vor-

zunehmen, damit nicht durch die entweichende Kohlenſäure ein Überſteigen der Flüſſigkeit herbeigeführt werde. Während derſelben ſondern ſich einige fremde Subſtanzen, als weinſteinſaure Kalkerde, weinſteinſ. Alaunerde (dieſe als ein ſchmutziger Schlamm), Kieſelerde aus dem kohlenſ. Kali herſtammend, ſo wie auch etwa vorhandene ſchwerauflösliche ſchwefelſaure Salze, ab, welche Niederſchläge dem ſelbſt heißen Filtriren hinderlich ſind. Man verdunſte daher die neutrale Salzlauge, ohne dieſelbe vorher zu filtriren, anfangs in einem zinnernen Keſſel, zuletzt aber in einer Porcellanſchale, bei gelinder Wärme nud unter fleißigem Umrühren bis zur Trockne. Das trockne Salz löſe man nun wieder in der 10fachen Menge kalten deſtillirten W. auf, laſſe die trübe Auflöſung einige Tage oder ſo lange ruhig ſtehen, bis ſie ſich völlig geklärt hat, ſeihe ſie hierauf durch ein mit Waſſer genäßtes Filter von Druckpapier und dampfe das klare Filtrat in einem zinnernen Keſſel, wenn es aber dicklich zu werden anfängt, vollends in einer Porcellanſchale zuletzt unter fleißigem Umrühren und Zerdrücken der ſich zuſammenballenden Maſſe bis zur ſtaubigen Trockne ab. Das gänzliche Austrocknen des Salzes darf deshalb nicht in dem zinnernen Keſſel geſchehen, weil derſelbe leicht ſchmelzen kann, auch das Salz durch das Anhängen an den Keſſel, wenn nicht das Feuer ſehr gelinde iſt, leichter eine ſchmutzige Farbe annimmt, als es beim Verdampfen in einer Porcellanſchale der Fall iſt. Beſſer iſt es überhaupt, das Salz über freiem Feuer nicht zur völligen Trockne zu bringen, ſondern daſſelbe, wenn es noch feucht iſt, doch aber ſchon eine bröckelnde Salzmaſſe darſtellt, herauszunehmen, und auf mit Papier belegten Sieben in Zoll hohen Lagen an einem mäßig warmen Orte vollends auszutrocknen, dann in einem erwärmten Mörſer ſchnell zu pulvern und in verſchloſſenen Gefäßen aufzubewahren. In dieſem Proceſſe verbindet ſich das Kali mit der freien Säure des Weinſteins, welcher dadurch neutraliſirt wird, während die mit dem erſtern verbunden geweſene Kohlenſäure gasförmig entweicht. Der weinſteinſaure Kalk bleibt aber zum Theil mit dem weinſteinſauren Kali zu einer Doppelverbindung aufgelöſt, die jedoch getrennt wird, wenn man die Flüſſigkeit zur Trockne abdampft und das Salz in 10 Theilen kaltem Waſſer auflöſt. Bei dieſer niedern Temperatur und der großen Menge Waſſers wird die Auflöſungskraft des weinſteinſauren Kalis auf den weinſteinſauren Kalk ſo geſchwächt, daß das ohnehin nur durch ſchwache Kraft zuſammenhängende Doppelſalz aus weinſteinſaurem Kalk und weinſteinſaurem Kali in ſeine Beſtandtheile zerfällt, ſo daß der weinſteinſaure Kalk als für ſich im Waſſer unauflöslich, ſich allmählig ausſcheidet. Wenn aber nach Hornemann (Berliner Jahrb. XXIV. S. 81) neutrales weinſteinſaures Kali in ſeinem gleichen Gewicht Waſſers aufgelöſt, und dieſe Auflöſung mit weinſteinſaurer Kalkerde gekocht wird, ſo löſt ſich von dieſer gegen 26—27 Procent auf, welche Auflöſung klar und flüſſig bleibt, auch ſelbſt in der Kälte ſich nicht verändert, noch etwas ausſcheiden läßt.

Das neutrale weinſteinſaure Kali ſtellt ein vollkommen weißes Salzpulver dar, das zwar an der Luft etwas feucht wird, aber nicht zerfließt, einen etwas ſcharfen und ſalzigen Geſchmack beſitzt, ſich in 2½ bis 3 Theilen kalten

und faſt in allen Verhältniſſen kochenden Waſſers auflöſt, vom kochenden Alkohol aber nur in geringer Menge aufgelöſt wird. Das weinſteinſaure Kali ſchießt auch in großen durchſichtigen Kryſtallen an, wenn die zur Syrupsdicke verdampfte Auflöſung deſſelben an einem mäßig warmen Ort ruhig ſtehen bleibt, vorzüglich leicht dann, wenn der Lauge etwas freies Kali zugeſetzt wird. Die Kryſtalle enthalten kein Kryſtallwaſſer, werden aber an der Luft etwas feucht. Die wäſſerige Auflöſung des Salzes iſt der freiwilligen Zerſetzung unterworfen. Geglüht hinterläßt es nach Zerſtörung ſeiner Säure ein kohlenhaltiges kohlenſaures Kali. Die merkwürdigſte Eigenſchaft deſſelben iſt die, daß es im aufgelöſten Zuſtande faſt durch jede, auch die ſchwächſte Säure, zerſetzt wird, ja ſogar durch einige Mittelſalze. Die Säuren entziehen dem weinſteinſauren Kali denjenigen Antheil Kali, der die freie Säure im Weinſtein ſättigte, ſo daß dieſer wiederhergeſtellt wird und ſich in klein kryſtalliniſcher Geſtalt ausſcheidet. Dieß iſt auch der Fall mit den Löſungen mehrerer Salze, z. B. der Ammoniak- und Natrumſalze, des Bitterſalzes, ſalpeterſ. Bleies ꝛc. und wodurch aus 2 gemiſchten Salzen 3, bisweilen auch 4 entſtehen. Die Säuren dieſer Salze, ſich ebenfalls mit jenem Antheil Kali verbindend, ſcheiden den Weinſtein aus; da aber auch zugleich die Baſis, womit ſie zuvor vereinigt ſind, inſofern es eine Erde oder ein Metalloxyd war, mit abgeſchieden werden, wobei ſich jedoch, weil die überſchüſſige Säure der letztern zum Theil ſich wieder mit erſterer verbindet, von neuem etwas neutrales weinſteinſaures Kali bildet.

Hat das weinſteinſaure Kali die gehörige Güte, ſo iſt es von weißer Farbe, leicht und ohne Trübung oder Hinterlaſſung eines Rückſtandes in der erforderlichen Menge Waſſers auflöslich und zeigt ſich völlig neutral. Ein nicht auf die vorgeſchriebene Weiſe durch nochmaliges Auflöſen im kalten Waſſer gereinigtes Salz enthält ſtets weinſteinſauren Kalk, auch wohl aus der Pottaſche hinzugekommene ſchwerlösliche ſchwefelſaure Salze; es gibt dann eine trübe milchige Auflöſung. In der mit Salpeterſäure verſetzten und von dem niedergefallenen Weinſtein befreiten Auflöſung des Salzes dürfen Silberſolution und ſalzſaure Barytlöſung keine Niederſchläge hervorbringen, wenn es frei von ſchwefel- und ſalzſauren Salzen iſt; geringe Trübungen ſchaden jedoch der mediziniſchen Anwendung nichts. Da der Weinſtein zuweilen mit Kupfer- und Eiſenoxyd verunreinigt vorkommt, ſo gehen dieſe Verunreinigungen dann auch in das neutrale Salz mit über, das außerdem auch noch von dem bei ſeiner Bereitung angewandten zinnernen Gefäße Zinnoxyd aufgelöſt haben kann. Dieſe metalliſchen Beimiſchungen werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas und Kaliumeiſencyanür angezeigt, welche Reagentien die entſprechenden gefärbten Niederſchläge in der Auflöſung eines ſolchen verunreinigten Salzes erzeugen, unter welchen der mit dem Zinn entſtandene durch waſſerſtoffſchwefliges Schwefelammonium wieder aufgelöſt wird.

Tartarus natronatus. Tartras kalico-natricus. Sal polychrestum Seignette. Weinſteinſaures Natrum-Kali. Polychreſtſalz. Seignettſalz. Natrumweinſtein.

Der Erfinder dieſes Salzes war ein Apotheker, Namens **Seignette** zu Rochelle, von dem es auch die Benennung Seignettſalz erhalten hat. Es gibt zu ſeiner Darſtellung mehrere Verfahrungsarten: Man löſe eine beliebige Menge kryſtalliſirtes kohlenſaures Natrum in einem zinnernen Keſſel in dem 6—8fachen Gewicht kochenden Waſſers auf und trage ſo lange gepulverten gereinigten Weinſtein unter fortwährendem Umrühren hinein, bis die letzte hinzugeſetzte Portion kein Aufbrauſen mehr bewirkt. Damit das Aufbrauſen nicht zu heftig werde und ein Überſteigen der Lauge herbeiführe, muß der Weinſtein nur in kleinen Antheilen eingetragen werden, und es iſt erſt dann eine neue Portion davon zuzuſetzen, wenn die vorhergehende völlig aufgelöſt worden iſt. Gewöhnlich werden auf 1 Theil kohlenſaures Natrum 1½ Th. Weinſtein verbraucht. Der neutralen Lauge iſt dann noch auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen kohlenſ. Natrums ½ Unze deſſelben zuzuſetzen, worauf man die Flüſſigkeit in einem ſteinernen Topf 12—24 Stunden lang zur Abſonderung des ſich ausſcheidenden weinſteinſauren Kalks an einem kalten Ort ſtehen läßt. Nachdem ſich der letztere abgelagert hat, wird die helle Lauge abgegoſſen, der trübe Reſt aber durch Fließpapier geſeiht und dann ſämmtliche Flüſſigkeit ſo weit abgedampft (oder auch der freiwilligen Verdunſtung überlaſſen), bis ein Tropfen derſelben, auf ein kaltes Blech gebracht, zu kleinen Kryſtallen erſtarrt. Aus der ſo weit verdunſteten und in eine Schale ausgegoſſenen Lauge ſcheidet ſich dann bei niederer Temperatur das Salz in Kryſtallen aus. Die von dieſen abgegoſſene Lauge liefert bei neuem Verdampfen und Abkühlen mehr kryſtalliſirtes Salz, vorzüglich dann, wenn man noch etwas kohlenſaures Natrum in der Lauge auflöſt. Fallen die letzten Anſchüſſe des Salzes gelblich aus, oder iſt die Lauge ſtark gefärbt, ſo ſind die Kryſtalle wieder in Waſſer aufzulöſen und ſo, wie die gefärbte Lauge, mit friſch ausgeglühtem Kohlenpulver bis zur Entfärbung zu kochen, wo dann beim Verdunſten und Abkühlen der Flüſſigkeit weiße Kryſtalle anſchießen werden. Sind die Kryſtalle durch weinſteinſaure Kalkerde getrübt oder nicht gehörig durchſcheinend, ſo müſſen ſie umkryſtalliſirt werden.

Die Entſtehung des Seignettſalzes beruht darauf, daß die freie Säure des Weinſteins ſich mit dem Natrum, unter Ausſcheidung der Kohlenſäure, zu weinſteinſaurem Natrum verbindet, und dieſes nun mit dem neutralen weinſteinſ. Kali ſich zu einem Doppelſalz vereinigt. Der Zuſatz von kohlenſaurem Natrum zur neutralen Lauge iſt zwar nicht durchaus erforderlich, hat aber den Nutzen, nicht allein die Bildung großer und ſchöner Kryſtalle zu begünſtigen, ſondern auch die Ausſcheidung des weinſteinſauren Kalks zu befördern. Nach **Völter** (Würtemb. **Correſpondenzb.** 1834. S. 8) befördert das

kohlenſ. Natrum nur dann die Kryſtalliſation des Seignettſalzes, wenn es in der Flüſſigkeit als doppelt kohlenſ. Natr. enthalten iſt. Dieß findet nun von ſelbſt ſtatt, wenn nicht bei der Sättigung durch ſtarkes Kochen alle Kohlenſ. ausgetrieben wurde, in welchem Fall man dann durch hineingeleitete Kohlenſ. abhelfen müßte. Beim Abdampfen dieſer Salzauflöſung entſteht keine Salzhaut, indem das Seignettſalz nur durch Abkühlen kryſtalliſirt. Wird die Lauge zu weit oder auch nur ſchnell abgedampft, ſo entſtehen nur kleine krümmliche Kryſtalle. Am ſchönſten werden ſie überhaupt durch freiwilliges Verdunſten der Flüſſigkeit.

Durch doppelte Wahlverwandtſchaft läßt ſich Seignettſalz bereiten, wenn man 6 Th. Weinſtein mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali ſättigt, dann in der neutralen Flüſſigkeit 5 Theile kryſtalliſirtes Glauberſalz auflöſt und hierauf die Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation befördert. Es wird wegen der geringen Waſſermenge gleich anfangs ſchwefelſaures Kali niederfallen, das übrige aber während des Erkaltens kryſtalliſiren; von dieſem getrennt, gibt dann die in die Kälte geſtellte Lauge Kryſtalle vom Seignettſalz. Das letztere Salz wird rein und ohne eingemengtes ſchwefelſaures Kali erhalten, wenn nur die Lauge ſo lange ſtehen bleibt, bis an dem letzten Anſchuß des ſchwefelſauren Kalis ſchon Spuren der Seignettſalzkryſtalliſation bemerkbar ſind, worauf ſie ſogleich in ein anderes Gefäß gegoſſen werden muß. Iſt jedoch das Seignettſalz mit ſchwefelſaurem Kali verunreinigt, ſo iſt es durch nochmaliges Umkryſtalliſiren davon zu trennen. Kommen neutrales weinſteinſaures Kali und Glauberſalz im aufgelöſten Zuſtande zuſammen, ſo entzieht die Schwefelſäure des letztern Salzes der Weinſteinſäure nur ſo viel Kali, daß das weinſteinſaure Kali wieder in Weinſtein verwandelt wird; das aus dem Glauberſalz frei gewordene Natrum verbindet ſich nun mit der freien Säure des Weinſteins zu weinſteinſaurem Natrum, das, mit dem jetzt wieder in neutrales weinſteinſaures Kali umgeänderten Weinſtein in chemiſche Verbindung tretend, als Seignettſalz kryſtalliſirt. Ebenfalls durch eine ähnliche Zerſetzung entſteht letzteres Salz, wenn in einer durch Sättigung von 2 Pfund Weinſtein mit kohlenſ. Kali entſtandenen Auflöſung von neutralem weinſteinſaurem Kali 5 Unzen 2 Drachmen Kochſalz aufgelöſt werden, nur erfolgt hier die Trennung des mitgebildeten Digeſtivſalzes von dem Seignettſalz weit ſchwieriger, da beide Salze leicht im Waſſer auflöslich ſind. Eine andere von Baur (Buch. Repert. B. XXV. S. 438) angegebene Methode zur Bereitung des Seignettſalzes, darin beſtehend, daß man das ſchwefelſaure Natrum durch Kohle in der Glühhitze erſt in Schwefelnatrium verwandelt, dann deſſen kochende Auflöſung durch Weinſtein zerſetzt, liefert, wie Glaſer (Buch. Rep. XXIX. S. 172) gezeigt hat, weder ein reines noch wohlfeileres Produkt, als die vorbeſchriebenen Methoden, und verdient auch ſchon wegen ſeiner Umſtändlichkeit keine Beachtung.

Die Rückſtände von der Kryſtalliſation des Seignettſalzes, es mag bereitet ſeyn, wie es wolle, haben eine ſehr braune Farbe und beſtehen größtentheils aus neutralem weinſteinſaurem Kali. Sie laſſen ſich, wenn alles

Digeſtivſalz oder aller vitrioliſirter Weinſtein, welche Salze ſie bei Befolgung der beiden letztern Methoden enthalten können, ausgeſchieden worden ſind, auf dieſes Salz benützen, wenn man ſie mit Waſſer verdünnt, durch Kohlenpulver entfärbt, dann filtrirt und die Auflöſung zur Trockne verdampft. Auch läßt ſich dieſe geklärte Auflöſung auf Weinſteinſäure verwenden, wenn daraus durch Chlorcalciumlöſung (ſalzſ. Kalk) alle Weinſteinſ. an Kalkerde gebunden ausgefällt, und der ſo erhaltene weinſteinſaure Kalk mit Schwefelſäure zerlegt wird.

Das Seignettſalz kryſtalliſirt beim langſamen Verdunſten in Gruppen von 6, 8—10ſeitigen Säulen, die einen dem Alaun ähnlichen glänzenden Bruch zeigen, an der Luft auf der Oberfläche partiell verwittern und in der Wärme leicht in ihrem Kryſtallwaſſer ſchmelzen. Es ſchmeckt ſalzig-kühlend, etwas bitter und löſt ſich in 2½ Theilen kaltem und in weit weniger warmem Waſſer auf. In ſtarker Hitze wird es zerſtört, ein Gemenge aus kohlenſaurem Kalk und kohlenſaurem Natrum mit Kohle zurücklaſſend. Es beſteht nach Vauquelin im kryſtalliſirten Zuſtande aus 1 At. weinſteinſaurem Kali, 1 At. weinſteinſaurem Natrum und 10 At. Waſſer. Fiſcher wollte durch Verſuche gefunden haben (Kaſtners Archiv für die geſammte Naturlehre. 3. B. S. 404), daß die gewöhnliche Annahme, die Auflöſung des Seignettſalzes verhalte ſich gegen Säuren und Platinauflöſung gleich der Auflöſung des einfach weinſteinſauren Kalis, unrichtig ſei, und daß die Seignettſalzauflöſung weder durch eine Säure noch durch die Platinlöſung zerſetzt werde. Von Weidemann, Buchner und Kaiſer (Repert. d. Ph. B. XXII. S. 257) wurde aber gezeigt, daß das Kali im Seignettſalz ſowohl durch Platinauflöſung, als auch durch Weinſteinſäure oder irgend eine Mineralſäure gefunden und erkannt werden könne, und daß Fiſcher wahrſcheinlich zu ſehr verdünnte Auflöſungen angewendet und die Proben nicht lange genug beobachtet habe. Soll aber in der Seignettſalzauflöſung durch eine Säure wiederhergeſtellter Weinſtein ausgefällt werden, ſo muß man das Reagenz mit der erforderlichen Behutſamkeit und in gehöriger Menge zuſetzen; denn geſchieht der Zuſatz einer Säure nicht mit der gehörigen Vorſicht, ſo erfolgt leicht gar kein Niederſchlag, weil in dem Momente des Entſtehens derſelbe ſchon wieder aufgelöſt wird. Seignettſalzauflöſung in ein Kalkſalz getröpfelt gibt einen weißen Präcipitat, der ſich nach jedem neu zugeſetzten Tropfen wieder auflöſt, bis zu einem gewiſſen Punkt, worauf allmählig ſich vermehrende Trübung einſtellt und ein Niederſchlag ſich ablagert. Iſt die Seignettſalzauflöſung 30fach verdünnt, ſo erfolgt erſt nach einiger Zeit ein kryſtalliniſcher Salzniederſchlag. Kalkſalz in Seignettſalzlöſung getröpfelt, erzeugt einen Präcipitat, der ſogleich erſcheint, nachdem ſich der erſte Tropfen des zugeſetzten Kalkſalzes aufgelöſt hat. In der verdünnten Auflöſung entſteht dieſe Erſcheinung nicht, und erſt nach 12 Stunden ſetzen ſich kleine Kryſtalle ab, aber nur in geringer Menge. Seignettſalzlöſung in Barytwaſſer getröpfelt bringt einen weißen, flockigen, weniger zuſammenhängenden Präcipitat hervor, der ſich wieder auflöſt oder wenigſtens durch Zuſatz von Salzauflöſung wieder

aufgelöſt werden kann. In einem Überſchuße von Barytſalz erfolgt aber die Auflöſung nur unvollſtändig. Barytſalz in Seignettſalz gebracht führt dieſelbe Erſcheinung mit ſich, wie eben angegeben worden. Das Entſtehen und Wiederauflöſen des Präcipitats erfolgt aber ſehr ſchnell, und der bleibende Niederſchlag kann wieder in überſchüſſiger Seignettſalzlöſung aufgelöſt werden, nicht aber in überſchüſſigem Barytſalz. Dieſe Niederſchläge ſind nicht einfache Verbindungen der Weinſteinſ. mit der Erde, ſondern wahre Doppelverbindungen. Bei der Miſchung des Seignettſalzes mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum oder auch umgekehrt geht demnach ein Austauſch der Beſtandtheile vor ſich, wobei das Chlor ſich mit dem Kalium zu Chlorkalium, der Sauerſtoff des letztern aber mit dem Baryum oder Calcium verbindet und ſomit weinſteinſaurer Natrumkalk oder weinſteinſaurer Natrumbaryt entſteht.

Das reine Seignettſalz muß die oben angegebene Beſchaffenheit haben, neutral und leichtlöslich in Waſſer ſeyn. Demſelben beigemengte ſchwefelſaure Salze, Chloride, ſowie metalliſche Verunreinigungen, ſind nach dem beim neutralen weinſteinſauren Kali angegebenen Verfahren zu erkennen.

Tartaras ammoniacus. Tartras kalico ammoniacus. Tartarus solubilis ammoniacalis. Ammoniakweinſtein. Weinſteinſaures Ammoniak-Kali. Auflöslicher Weinſtein.

Weinſteinſaures Ammoniak und neutrales weinſteinſaures Kali verbinden ſich mit einander zu einem kryſtalliniſchen Doppelſalz, das unter obigen Namen als Arzneimittel aufgenommen worden iſt. Es wird durch Sättigung des Weinſteins mit kohlenſaurem Ammoniak oder Ätzammoniak bereitet. Zu dieſem Zweck bringe man fein gepulverten Weinſtein mit dem 3fachen ſeines Gewichts Waſſer in einem zinnernen Keſſel faſt bis zum Sieden und ſetze dann unter fleißigem Umrühren ſo lange gepulvertes kohlenſaures Ammoniak hinzu, bis kein Aufbrauſen mehr erfolgt, und die Flüſſigkeit einen ammoniakaliſchen Geruch angenommen hat. Die Lauge bleibt nun in einer verſchloſſenen Flaſche 24 Stunden lang an einem kalten Ort ſtehen, damit die im Weinſtein befindliche weinſteinſaure Kalkerde ſich ablagere. Iſt dies geſchehen, ſo gieße man die helle Flüſſigkeit ab, filtrire den trüben Reſt durch Fließpapier, laſſe das Filtrat in einer unbedeckten flachen Schale bei gelinder Wärme noch etwas verdunſten und ſtelle es dann mehrere Tage an eine kühle Stelle, damit der Ammoniakweinſtein kryſtalliſire. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Lauge iſt dann mit einem Zuſatze von Ammoniak bis zur Hälfte oder bis zum Erſcheinen eines Salzhäutchens bei gelindem Feuer abzudunſten, der ſich dabei ausſcheidende Weinſtein durch etwas zugeſetzte Auflöſung von kohlenſ. Ammoniak wieder in die Auflöſung zu bringen und nun die Flüſſigkeit aufs neue der Kryſtalliſation zu überlaſſen. Dies Verfahren kann noch ſo oft unter jedes-

maligem Zuſatz von etwas Ammoniak wiederholt werden, als noch Kryſtalle erſcheinen. Sämmtliche Kryſtalle ſind zwiſchen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur möglichſt ſchnell zu trocknen und in gut verſchloſſenen Gläſern an einem kühlen Ort aufzubewahren. Gempt und Duflos (Brandes Archiv XIII. S. 162 XI. S. 370) empfehlen, in eine Flaſche, welche Ätzammoniak enthält, ſo lange gepulverten Weinſtein einzutragen, als derſelbe noch bei anhaltendem Schütteln aufgelöſt wird, wobei man aber das Ammoniak etwas vorwalten läßt, dann die vom Bodenſatz geſonderte klare Flüſſigkeit in eine flache Schale auszugießen und 24 Stunden der Kryſtalliſation an einem kühlen Ort zu überlaſſen. Beſonders ſchöne Kryſtalle werden erhalten, wenn die auf dieſe Weiſe mit Ätzammoniak dargeſtellte neutrale Lauge des Ammoniakweinſteins, wie beim ſchwefelſ. Kupfer-Ammoniak angegeben worden, mit Alkohol von 85 PC. übergoſſen wird und längere Zeit ruhig ſtehen bleibt. Wird das Salz nicht durch Kryſtalliſation, ſondern durch Verdunſten der Lauge zur Trockne dargeſtellt, ſo verflüchtigt ſich während des Abrauchens immer ein Theil Ammoniak, und es iſt dann mit freiem Weinſtein vermengt. Rötſcher (Brand. Archiv XIV. S. 136) bereitet den Ammoniak-Weinſtein auf die Weiſe, daß er eine Auflöſung von 2 Unzen Weinſteinſäure in 8 Unzen deſt. Waſſer mit kohlenſ. Ammoniak neutraliſirt, dann in dieſer Salzlauge noch 6 Unzen Kali tartaricum auflöſt, filtrirt und zur Trockne bringt. Das rückſtändige Salz löſt ſich vollkommen in Waſſer auf, ohne Weinſtein abzuſetzen. Beim Sättigen des Weinſteins mit Ammoniak verbindet ſich die freie Säure des erſteren Salzes mit dem Ammoniak zu weinſteinſaurem Ammoniak, wobei die Kohlenſäure, hat man kohlenſ. Ammoniak zur Sättigung genommen, entweicht; beide Salze, das Ammoniakſalz und das aus dem Weinſtein hergeſtellte neutrale weinſteinſaure Kali, bilden nun, mit einander in chemiſche Verbindung tretend, den Ammoniak-Weinſtein. Dieſes Salz, welches eine Doppelverbindung aus gleichen Atomen weinſteinſauren Kalis und weinſteinſauren Ammoniaks oder aus 57,57 des erſtern zu 42,43 des letztern darſtellt, kryſtalliſirt in farbloſen, durchſichtigen 4ſeitigen Säulen mit 2 ſchmalen und 2 breiten Längenflächen. Durch Berührung mit der Luft wird den anfangs vollkommen durchſichtigen Kryſtallen nach und nach Ammoniak entzogen, ſo daß ſie nach einiger Zeit trübe (milchig) werden. — Der Ammoniak-Weinſtein hat einen ſtechendſalzigen, dabei etwas bittern Geſchmack, löſt ſich in 2 Theilen kalten und in der Hälfte ſeines Gewichts ſiedenden Waſſers auf. Die Auflöſung ſchimmelt an der Luft, gibt, bis zum Sieden erhitzt, Ammoniak aus und reagirt dann ſauer. Faſt alle Säuren ſondern aus der Auflöſung dieſes Salzes Weinſtein aus und fixe Alkalien entwickeln aus ihm Ammoniak. In der Hitze wird das Salz zerſtört, das Ammoniak verflüchtigt ſich, die Weinſteinſäure aber verbrennt und das Kali des weinſteinſauren Kalis bleibt allein mit Kohlenſäure verbunden, ſo wie mit etwas Kohle vermengt, zurück. Der Name Tartarus solubilis kommt eigentlich nur dem jetzt abgehandelten Salze zu; man begreift in den Apotheken unter dieſem Namen auch das Kali tartaricum, und nicht ſelten wird dieſes dafür ſubſtituirt, obgleich beide Salze von verſchiede-

ner Wirkung ſeyn mögen. Bei Beurtheilung der Güte dieſes Präparats iſt vorzüglich darauf zu ſehen, daß es die gehörige Neutralität beſitzt, ſich daher leicht in Waſſer auflöſt, dann durch die Prüfung mit den bei Kali tartaric. angegebenen Reagentien keine metalliſchen oder andere Verunreinigungen zeigt.

Tartarus boraxatus. Cremor tartari solubilis. Borax-Weinſtein. Auflöslicher Weinſteinrahm.

Weinſtein und Borax verbinden ſich mit einander zu einem eigenthümlichen Salzgemiſch (dem Borax-Weinſtein), das man auf folgende Weiſe darſtellt: In einem zinnernen Keſſel löſe man 1 Theil Borax in der 10fachen Menge kochenden Waſſers auf und ſetze während des Aufwallens 3 Theile gepulverten Weinſtein oder ſo viel hinzu, bis die letzte eingetragene Portion unaufgelöſt liegen bleibt. Die erhaltene Auflöſung iſt nun bei nicht zu ſtarker Hitze bis zur Conſiſtenz eines dicken Syrups abzudampfen, dann, während ſie noch heiß iſt, mit 3 Th. deſt. Waſſers zu vermiſchen und in einem ſteinzeugnen Topf einige Tage lang an einem kühlen Ort ſtehen zu laſſen, damit der in dem Weinſtein enthaltene, durch die Verbindung des letztern mit dem Borax ausgeſchiedene weinſteinſaure Kalk ſich gehörig abſetzen kann. Die Auflöſung wird hierauf von dem Bodenſatz abgegoſſen, das Trübe filtrirt und in einer Porcellanſchale unter ſtetem Umrühren mit einem weißbuchenen Spatel bis zur Trockne gebracht. Es iſt jedoch beſſer, die Flüſſigkeit nicht bis zur gänzlichen Trockne abzudampfen, ſondern nur ſo weit, bis eine kleine herausgenommene Quantität, die man auf einer kalten Steinplatte hat erkalten laſſen, ſich leicht brechen läßt und nicht mehr klebt; worauf man die gummiartig zähe Maſſe mit dem Spatel herausnimmt, ſelbige in dünne Lagen ausdehnt oder zu Stängelchen dreht, dann auf flache Teller ausbreitet, und im Sommer ein paar Stunden an der Sonne, im Winter aber auf einem mäßig warmen Stubenofen auf in Spahnſieben gelegtem Papier völlig austrocknet. Das trockne Salz wird nun entweder in dieſer Form, oder, nachdem es vorher in einem etwas erwärmten ſteinernen Mörſer zu Pulver gerieben worden iſt, in einem wohlverſchloſſenen Glaſe an einem nicht allzu warmen Ort aufbewahrt.

Der Boraxweinſtein iſt nicht kryſtalliſirbar; in Stücken oder Stängelchen bildet er eine gelblichweiße durchſcheinende gummiartige Maſſe, iſt auf dem Bruche glasartig glänzend, beſitzt aber, in Pulver gebracht, eine völlig weiße Farbe. Er fühlt ſich klebrig an, hat einen auffallend ſauren nicht unangenehmen Geſchmack, reagirt auch auf die blauen Pflanzenfarben, wie eine Säure, fließt in feuchter Luft zuſammen, dabei anfangs ein glaſiges Anſehen erhaltend und wird endlich ganz flüſſig. Iſt der Boraxweinſtein vor dem Pulvern nicht auf das ſorgfältigſte ausgetrocknet worden, ſo backt er in den Gefäßen, in denen er aufbewahrt wird, zu einer ſo feſten Maſſe zuſammen, daß er, ohne daß man das Glas zerſchlägt oder ihn wieder in Waſſer auflöſt, nicht herausgenommen werden kann. Noch ſchneller backt der blos in Stücke zerſchla-

gene oder in Stängelchen gedrehte Boraxweinſtein zu einer gelblichen Maſſe zuſammen, und ſehr oft iſt dieß auch mit dem mit größter Sorgfalt ausgetrockneten und gepulverten Salz der Fall. Dieſe fatale Eigenſchaft verliert aber der Boraxweinſtein, wenn er wieder in kaltem deſtillirtem Waſſer aufgelöſt und in die feſte Form zurückgebracht wird. Seine Beſtandtheile ſind 20,749 Kali, 61,248 Weinſteinſäure, 10,109 Boraxſäure, 4,119 Natrum, 3,776 Waſſer; es geht demnach nicht die ganze Menge des im Borax enthaltenen Waſſers, welches in 1 Th. kryſtalliſirten Borax 0,47 beträgt, in den Boraxweinſtein über. Dulk (Preuß. Pharm. 3te Ausg. 1834. S. 825) ſieht ihn als aus 3 At. Weinſtein und 1 At. Borax zuſammengeſetzt an. Indeſſen äußert derſelbe am angeführten Orte, daß, da die ſtarken Säuren (Schwefel, Salpeter und Salzſ.), indem ſie das boraxſ. Natrum zerſetzen, Boraxſ. und Weinſtein ausfällen müßten, was nicht geſchieht, man mit mehr Grund annehmen könne, daß das Natrum aus dem Borax ſich mit 1 At. Weinſteinſäure zu weinſteinſaurem Natrum verbinde, wogegen die Boraxſäure mit den beiden andern Atomen Weinſteinſäure eine wirklich chemiſche ſalzartige Verbindung eingehe, in welcher die Boraxſäure die Rolle einer Baſe gegen die Weinſteinſäure übernommen, und daß endlich das Waſſer von dem ganzen 3fachen Salze mit chemiſcher Kraft zurückgehalten werde, ſo daß es ihm durch Wärme allein nicht entzogen werden kann. Der Boraxweinſtein iſt in gleichen Theilen kalten und der Hälfte heißen Waſſers löslich, auch in ſchwachem Alkohol löſt er ſich in geringer Menge auf, doch mit Veränderung ſeiner Miſchung.

Die wäſſerige Auflöſung ſchimmelt leicht, und die koncentrirte ſetzt in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge eines weißgrauen Niederſchlags ab, welcher von Buchholz für ſaures weinſteinſaures Natrum, von Vogel für weinſteinſaure Kalkerde angeſehen wurde. Martius (Kaſtn. Archiv 1830. 1. S. 361) fand ihn aus Weinſtein und weinſteinſaurer Kalkerde zuſammengeſetzt. In die Miſchung des Boraxweinſteins geht aber die weinſteinſaure Kalkerde nicht ein; die letztere iſt daher nur dann in dem Niederſchlag enthalten, wenn der Boraxweinſtein nicht durch nochmaliges Auflöſen in Waſſer gereinigt worden iſt. Eine chemiſch reine Boraxweinſteinlöſung gibt überhaupt keinen bedeutenden Niederſchlag, und Geiger (Handbuch der Pharmacie 1. B. S. 693) fand ſogar, daß in einer 10 Monat alten Auflöſung dieſes Salzes ſich zwar auf der Oberfläche Schimmel angeſetzt, aber keine Spur von Niederſchlag gebildet hatte.

In Frankreich wird der Weinſteinborax durch Auflöſen eines Gemenges von 1 Theil Boraxſäure und 4 Theilen Weinſtein in Waſſer und Abdunſten der Lauge zur Trockne bereitet. Dieſes Salz iſt nicht ſo zerfließlich an der Luft, aber noch leichter auflöslich in Waſſer, als das nach obiger Vorſchrift mit Borax bereitete Salz. Die Boraxſäure ſpielt in dieſer Verbindung die Rolle der Baſe, die ſich mit der freien Weinſteinſäure zu einem leicht auflöslichen Salz verbindet, das nun, mit dem neutralen weinſteinſauren Kali in chemiſche Verbindung tretend, jenes Doppelſalz darſtellt.

Der Boraxweinſtein kann mit Metalloxyden, mit Weinſtein und weinſteinſaurer Kalkerde verunreinigt vorkommen. Durch Schwefelwaſſerſtoff, Cyaneiſenkalium und Galläpfeltinktur werden in der Auflöſung des Salzes metalliſche Verunreinigungen entdeckt; der Weinſtein und die weinſteinſaure Kalkerde dagegen ſondern ſich bei der Auflöſung des Salzes in 3 Theilen kaltem Waſſer als zu Boden ſinkende Niederſchläge allmählig aus.

Tartarus ferruginosus. Tartras kaliko-ferricus. Tartarus chalybeatus. Tartras potassae et oxidi ferri. Eiſenhaltiger Weinſtein.

Der Weinſtein löſt vermöge ſeines zweiten Antheils Säure ſowohl das metalliſche, als das oxydirte Eiſen leicht auf; erſteres unter Zerſetzung von Waſſer, deſſen Sauerſtoff das Eiſen oxydirt, während der andere Beſtandtheil des Waſſers, der Waſſerſtoff, gasförmig entweicht. Das gebildete weinſteinſaure Eiſenoxyd verbindet ſich hierauf mit dem neutralen weinſteinſauren Kali zu einem in Waſſer leicht auflöslichen Doppelſalz, dem eiſenhaltigen Weinſtein, der unter zweierlei Geſtalt in den Apotheken vorräthig gehalten wird, nemlich als reines Salz zum innerlichen Gebrauch, und dann als ſogenannte Stahl-Kugeln, die aus minder reinen Materialien bereitet werden, eine ſchwarze Farbe beſitzen, und nur als äußerliches Heilmittel Anwendung finden. Das reine Salz wird auf die Weiſe dargeſtellt, daß man das aus 1½ Unzen hinlänglich mit Waſſer verdünntem Liquor ferri muriatic. (ſ. Chloretum ferr.) mittelſt Ätzlauge gefällte und gehörig mit Waſſer ausgewaſchene Eiſenoxyd mit 1 Unze gepulverten Weinſteinkryſtallen in einer Porcellanſchale mit 8 Unzen deſtill. Waſſer bis zur Hälfte des letztern einkocht, dann das Gemenge bei verminderter Wärme vollends bis zur Dicke eines dünnen Extrakts verdampft, erkalten läßt und hierauf mit 3 Unzen deſt. Waſſer übergießt. Von dem ſich jetzt ausſcheidenden Kalk, der allmählig zu Boden fällt, wird die überſtehende Flüſſigkeit hell abgegoſſen und bei mäßiger Wärme gänzlich zur Trockne verdunſtet. Der erhaltene Eiſenweinſtein, welcher eine grünlichbraune Salzmaſſe darſtellt, iſt, nachdem er in einem erwärmten Mörſer zu Pulver zerrieben worden, in gut verſtopften Gläſern aufzubewahren. Man kann auch nach Buchholz (Trommsd. Journ. 20. B. 1. St. S. 40) dieſes Präparat auf die Weiſe darſtellen, daß man ein Gemenge aus 4 Theilen gepulverter Weinſteinkryſtalle und 1 Theil reiner Eiſenfeile mit deſt. Waſſer zu einem dünnen Brei in einer Porcellanſchale anrührt, die Maſſe unter öfterm Umrühren einer mäßigen Wärme ausſetzt, ihr, wenn ſie eine ſteife Conſiſtenz angenommen hat, wieder heißes Waſſer zuſetzt, wie vorhin verfährt, und dieſe Behandlung ſo lange fortſetzt, bis keine Einwirkung der Stoffe auf einander mehr erfolgt. Wenn ſich jetzt ein kleine Probe der Maſſe in 6 Th. heißem Waſſer auflöſt, ohne daß daraus ein weißes Pulver niederfällt, ſo iſt nun die ganze Maſſe mit dem 6fachen Gewicht kochenden Waſſers zu über-

gießen, gut umzurühren, die Auflöſung zu filtriren und ſofort zur Trockne abzudampfen. Die Verbindung des Weinſteins mit Eiſenoxyd erfolgt noch ſchneller, wenn man das Gemenge nur mit ſo viel Waſſer anrührt, daß ein ziemlich feuchtes Pulver entſteht, z. B. auf 15 Pfund nur 1 Maas Waſſer, die Maſſe gelinde erwärmt, nachdem ſie trocken geworden iſt, wieder anfeuchtet und ebenfalls dieſes Verfahren ſo lange fortſetzt, bis zur gänzlichen Vereinigung des entſtandenen Salzgemiſches. Bei der Einwirkung des Weinſteins auf das metalliſche Eiſen entſteht zuerſt weinſteinſaures Eiſenoxydul, das mit dem weinſteinſ. Kali ſich zu einem grünlich weißen, im Waſſer ſchwer auflöslichen Doppelſalz verbindet, bei fernerer Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit aber, indem das Oxydul mehr Sauerſtoff aufnimmt, in eine Verbindung des weinſteinſauren Eiſen o x y d s mit weinſteinſaurem Kali übergeht.

Die frühere Darſtellungsweiſe dieſes Präparats, welche darin beſtand, daß man 2 Unzen Eiſenfeile und 12 Unzen Weinſtein mit 18 Pfund Waſſer unter ſtetem Rühren und Erſetzung des Waſſers 18 Stunden lang kochte, dann die von der unaufgelöſt gebliebenen Eiſenfeile abgegoſſene weißlich trübe Flüſſigkeit zur Trockne verdampfte, lieferte ein nur wenig weinſteinſaures Eiſenoxydul enthaltendes ſchwerauflösliches Salz. Der Eiſenweinſtein ſtellt eine dunkel ſchwarzbraune Maſſe dar, die durch Pulvern etwas heller erſcheint, an der Luft, ohne eigentlich zu zerfließen, etwas feucht wird und einen ſüßlichen etwas zuſammenziehenden eiſenhaften Geſchmack beſitzt. In 2 Theilen heißem Waſſer iſt der Eiſenweinſtein völlig auflöslich; die Auflöſung hat eine gelbbraune Farbe und iſt faſt undurchſichtig. In Alkohol iſt er unauflöslich. Der Eiſenweinſtein beſteht aus 31,497 Kali; 13,060 Eiſenoxyd, 53,448 Weinſteinſäure, iſt hiernach aus 4 At. neutralem weinſteinſaurem Kali und 1 At. baſiſch weinſteinſaurem Eiſenoxyd zuſammengeſetzt. Daß ſich das weinſteinſaure Eiſenoxyd im baſiſchen Zuſtande und nicht als neutrales Salz im Eiſenweinſtein befindet, geht daraus hervor, daß aus der Auflöſung des letztern Salzes zugeſetzte Säuren (Weinſteinſäure ausgenommen) keinen Weinſtein ausſcheiden, ſondern ein ſchwer auflösliches Eiſenſalz; indem nämlich die Säuren das Auflöſungsmittel des letztern Salzes, das neutrale weinſteinſaure Kali zerſetzen, muß ſich jenes Eiſenſalz, da es vom Waſſer nicht aufgelöſt wird, abſondern. Die vom Kali abgetrennte Weinſteinſäure verbindet ſich indeſſen mit einem Theile des baſiſchen Eiſenſalzes zu dem in Waſſer leicht auflöslichen neutralen weinſteinſauren Eiſenoxyd, was denn die Urſache iſt, daß auch bei den vorſichtigſten Zuſätzen der fällenden Säure das baſiſche Eiſenſalz nicht vollſtändig ausgeſchieden werden kann. Von den Säuren wird das gefällte baſiſche weinſteinſaure Eiſenoxyd, werden jene im Überſchuße zugeſetzt, vollſtändig wieder aufgelöſt; die Auflöſung ſchmeckt jetzt äußerſt herb zuſammenziehend. Alkalien zerlegen den Eiſenweinſtein nicht, fällen daher auch aus deſſen Auflöſung kein Eiſenoxyd; Cyaneiſenkalium bringt aber darin einen intenſiv blauen Niederſchlag hervor.

Ein gut bereiteter Eiſenweinſtein löſt ſich vollkommen in Waſſer auf, und die Auflöſung darf ein hineingeſtelltes blankes Eiſenſtäbchen nicht mit metalliſchem Kupfer überziehen.

Die Stahlkugeln (Globuli tartari martiati) laſſen ſich auf gleiche Weiſe, wie der reine Eiſenweinſtein darſtellen; da man aber ſtatt des gereinigten Weinſteins zu ihrer Darſtellung ſich nur des rohen Weinſteins bedient, ſo erhalten die Stahlkugeln durch das aus dem Gerbſtoff, der dem rohen Weinſtein beigemiſcht iſt, entſtandene gerbſtoffſaure Eiſenoxyd eine ſchwarze Farbe, löſen ſich auch wegen der übrigen Beimiſchungen des rohen Weinſteins, die ſämmtlich in die Stahlkugeln mit übergehen, nicht ganz vollkommen im Waſſer auf. Das Gemenge aus Eiſenfeile und Weinſtein wird in einem irdenen Gefäß mit Waſſer zu einem dicken Brei angerührt, wenn es trocken geworden iſt, wieder angefeuchtet, und dieſe Behandlung, wobei man Sonnen- oder Stubenofenwärme mit einwirken läßt, ſetzt man ſo lange fort, bis das Ganze eine zähe, gleichſam harzartige Maſſe bildet, aus der ſich Kugeln formen laſſen. Letztere, die man 1 bis 2 Loth ſchwer macht, werden an der Luft oder in gelinder Stubenwärme getrocknet und dann in Schachteln an einem trocknen Ort aufbewahrt. Die Verbindung des Eiſenoxyds mit dem Weinſtein wird ſehr beſchleunigt, wenn in das Gemenge einige Silbermünzen (Kronenthaler) geworfen werden; indem ſich nemlich eine galvaniſche Kette bildet, in welcher das Silber den negativen, das Eiſen aber den poſitiven Pol bildet, erfolgt nun die Oxydation deſſelben ſchneller. Anwendung eiſerner Gefäße ſind bei Bereitung der Stahlkugeln ſo wie des Eiſenweinſteins nicht zweckmäßig; denn ſie führen das entſtandene Eiſenoxyd zum Theil wieder in Oxydul zurück und geben zur Entſtehung des ſchwer auflöslichen weinſteinſauren Eiſenoxyduls Veranlaſſung. Ein Zuſatz von Gummi, den man zuweilen der Maſſe gibt, um die Kugeln beſſer formen zu können, iſt unnöthig, da, wenn die Maſſe die gehörige Güte beſitzt, ſie ſich ohne dieſen Zuſatz leicht zu Kugeln formen läßt, die vollſtändigen Zuſammenhalt beſitzen.

Tartarus stibiatus. Tartras kalico stibicus. Tartarus emeticus. Tartras oxiduli stibii et potassae. Spießglanz oder Antimonweinſtein. Brechweinſtein.

Die Verbindung, welche der Weinſtein mit dem Antimonoxyd eingeht, liefert eines der wichtigſten Arzneimittel, welches die häufigſte Anwendung findet. Es laſſen ſich zu ſeiner Darſtellung die verſchiedenen Arten des Antimonoxyds benutzen, und es iſt gleichgültig, welches von ihnen dazu gewählt wird, da mit jedem derſelben, nur nicht mit gleicher Leichtigkeit, ein reines Produkt erzielt werden kann. Ein ſehr gewöhnliches Verfahren, den Brechweinſtein mittelſt des Spießglanzglaſes darzuſtellen, iſt folgendes: Gleiche Theile Weinſteinkryſtalle und Spießglanzglas, beide fein gepulvert, werden mit dem

6fachen Gewicht Waſſer in einem gläſernen oder porcellanenen Gefäß unter beſtändigem Umrühren mit einem weißbuchenen Spatel ſo lange unter Erſetzung des verdampfenden Waſſers gekocht, bis faſt alles aufgelöſt iſt. Die Flüſſigkeit wird alsdann von dem ausgeſchiedenen Kermesflocken durch Filtriren befreit, zur Trockne verdunſtet, der Rückſtand wieder in kochendem Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung von der ſich jetzt gewöhnlich als Niederſchlag zeigenden Kieſelerde abfiltrirt, bis zum Kryſtalliſationspunkt verdunſtet und zur Kryſtalliſation des Brechweinſteins an einen kühlen Ort geſtellt. Wenn ſich die Kryſtalle nicht mehr vermehren, iſt die Lauge abzugießen und dann noch ſo oft nach vorherigem Verdunſten der Kryſtalliſation zu unterſtellen, als noch Salz daraus anſchießt. Sämmtliche erhaltene Kryſtalle müſſen, da ſie faſt immer, vorzüglich die letzten Anſchüſſe, gelb gefärbt ſind, auch noch weinſteinſaure Kalkerde zu enthalten pflegen, durch ein oder zweimaliges Umkryſtalliſiren gereinigt werden. Das Spießglanzglas beſteht aus Antimonoxyd und Schwefelantimon, iſt aber ſtets mit Kieſelerde und Eiſenoxyd verunreinigt. Die freie Säure des Weinſteins löſt das Antimonoxyd auf, bildet damit weinſteinſaures Antimonoxyd, das nun, ſich mit dem neutralen weinſteinſauren Kali verbindend, den Brechweinſtein darſtellt, der aus der Auflöſung kryſtalliſirt. Da das Eiſenoxyd in die Miſchung des Brechweinſteins eingeht, dieſem eine gelbe Farbe ertheilend, ſo iſt das öftere Umkryſtalliſiren nothwendig, wenn der Brechweinſtein farblos erhalten werden ſoll. Bedient man ſich zur Bereitung dieſes Salzes des reinen Antimonoxyds, oder des Algerothpulvers, oder des baſiſch ſchwefelſauren Antimonoxyds, ſo hat man dieſe wiederholten Kryſtalliſationen nicht nöthig, um das Präparat rein zu erhalten, auch iſt das Kochen des Gemenges von Weinſtein und Antimonoxyd mit einer großen Menge Waſſer nicht erforderlich, da die freie Säure des Weinſteins ſich weit ſchneller mit dem Antimonoxyd ſättigt, wenn das Gemenge nur mit wenig Waſſer zu einer breiartigen Maſſe angerührt und einige Stunden digerirt wird, welches Verfahren ſich auch dann anwenden läßt, wenn man, wie eben angegeben worden iſt, ſich des Spießglanzglaſes zur Bereitung des Brechweinſteins bedienen will. Man verfährt hiebei folgendermaßen: Gleiche Theile Antimonoxyd (S. Antimonium), gepulverte Weinſteinkryſtalle und deſtillirtes Waſſer werden in einer Porcellanſchale genau gemengt, die breiartige Maſſe im Sandbade unter fleißigem Umrühren einige Stunden digerirt, dann bis zum Siedpunkt des Waſſers erhitzt, und dieſe Temperatur unter Erſetzung des verdunſteten Waſſers ſo lange unterhalten, bis eine kleine herausgenommene Probe der Salzmaſſe ſich bis auf einen kleinen Rückſtand im Waſſer auflöſt.

Man kann auch das Ganze zuletzt bei gelinder Wärme bis zur Trockne abdampfen, wodurch dann bei der nachfolgenden Auflöſung in Waſſer die Trennung des gebildeten Brechweinſteins von den unauflöslichen Theilen des Antimonoxyds (man hat nämlich Spießglanzglas oder Metallſafran genommen) ſehr erleichtert wird. Man übergießt jetzt die Maſſe mit dem 5fachen ihres Gewichts kochendem Waſſer, digerirt das Ganze kurze Zeit, filtrirt die Auflöſung von dem ausgeſchiedenen weinſteinſauren Kalk ab, und ſtellt die Flüſſigkeit

zum Kryſtalliſiren in die Kälte. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Lauge iſt dann, nachdem ſie wieder verdunſtet worden, aufs neue zur Kryſtalliſation zu befördern, und dieſes ſo lange zu wiederholen, als noch ungefärbte Kryſtalle anſchießen. Sämmtliche erhaltene Kryſtalle werden nun zerrieben, in 15 Theilen kaltem deſt. Waſſer durch anhaltendes Schütteln aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und durch langſames Verdunſten kryſtalliſirt. Die jetzt erhaltenen Kryſtalle des Brechweinſteins werden, nachdem ſie auf Fließpapier getrocknet worden ſind, zerrieben und in einem verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt. Auch das Algarothpulver liefert einen ſehr reinen Brechweinſtein; nur muß es, wie Gehlen bemerkt, (ſ. deſſen Anmerkung zu ſeiner Überſetzung von Prouſt's Beiträgen zur Geſchichte des Spießglanzes. N. allg. Jour. d. Ch. 1805. V. 5. Heft) auf die Scheele'ſche oder eine ähnliche Art, wo es nicht mit Queckſilber verunreinigt iſt, bereitet werden (ſ. Antimonchlorid). Das Algarothpulver, welches aus 1 At. Antimonchlorid und 6 At. Antimonoxyd beſteht, iſt nicht nur eiſenfrei, ſondern gewährt auch den Vortheil, daß der im Weinſtein befindliche weinſteinſaure Kalk kein Hinderniß in den Weg legt. Derſelbe wird nemlich durch das Antimonchlorid des Algarothpulvers mittelſt doppelter Wahlverwandtſchaft zerlegt, und indem reiner Brechweinſtein in Kryſtallen anſchießt, bleibt Chlorcalcium in der Mutterlauge zurück. Auf 1 Theil Algarothpulver ſind 1½ Theil Weinſtein erforderlich. Der Spießglanzſafran (Crocus metallorum), der ebenfalls früher häufig zur Bereitung des Brechweinſteins angewendet wurde, ſteht jedoch wegen ſeiner verſchiedenen Beimiſchungen dem reinen Antimonoxyd und Algarothpulver nach. 1 Theil deſſelben erfordert ⅗ Weinſtein, wobei man übrigens das oben angegebene Verfahren befolgt.

Mit Ausnahme des Algarothspulvers enthalten faſt alle Antimonpräparate etwas weißen Arſenik beigemiſcht, der zwar bei Bereitung des Brechweinſteins größtentheils in der Mutterlauge zurückbleibt, ſich jedoch auch (freilich nur in ſo geringer Menge, daß er nur auf der Kohle vor dem Löthrohr erkannt werden kann) dem Brechweinſtein beimiſchen ſoll. Um nun einen Brechweinſtein darzuſtellen, der von der geringſten Spur Arſenik frei iſt, gibt Pfaff (Phar. Centralblatt 1832 S. 665) folgende Vorſchrift: Ein inniges Gemenge von 6 Unzen feingepulvertem Antimon mit gleichviel Salpeter wird nach und nach in kleinen Portionen in eine kochende Miſchung von 6 Unzen Vitriolöl und 60 Unzen Waſſer eingetragen, und das Ganze unter beſtändigem Umrühren zur Trockne verdunſtet. Die trockne Maſſe wird mit 60 Unzen Waſſer zum Kochen erhitzt, die Lauge filtrirt, der Rückſtand wohl ausgewaſchen, auf dem Filter geſammelt, mit 3 Unzen Weinſtein vermiſcht, mit Waſſer zu einem dünnen Brei angerührt, und unter Wiedererſetzung des verdunſteten Waſſers bei 60 bis 70° R. 6 Stunden digerirt, dann mit 36 Unzen kochendem Waſſer übergoſſen, ¼ Stunde gekocht und noch heiß filtrirt. Der durch Kryſtalliſation gewonnene Brechweinſtein wird mit 15 Theilen kalten Waſſers übergoſſen, und die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert. Die dadurch gewonnenen Kryſtalle ſind vollkommen arſenikfrei, indem der ganze

Arſenikgehalt bei dem in der Digeſtion mit dem Weinſtein unaufgelöſt bleibenden Rückſtande ſich findet. Es läßt ſich aber auch aus einem Arſenik enthaltenden Antimonoxyd ein arſenikfreier Brechweinſtein erhalten, wenn man, wie Buchner bemerkt (Repert. XLIV. 1833. S. 246), die Vorſicht beobachtet, weniger Weinſtein zu nehmen, als zur vollſtändigen Auflöſung des Oxyds nöthig iſt, da dann aller Arſenik in dem Rückſtand verbleibt. Bei der Bereitung des Brechweinſteins ſind zinnerne oder eiſerne Gefäße zu vermeiden; doch kann man bei großen Quantitäten das Gemenge aus Weinſtein und Antimonoxyd in einem blank geſcheuerten kupfernen Keſſel auf einander wirken laſſen, auch die Auflöſung des Salzes darin zur Kryſtalliſation abdampfen. 16 Theile Weinſtein geben, auf die eine oder die andere Art mit Antimonoxyd geſättigt, 19 bis 20 Th. kryſtalliſirten Brechweinſtein. Zuweilen ereignet es ſich, daß die Lauge, aus der das Salz angeſchoſſen iſt, gelatinirt; ſie nimmt aber beim Umrühren, indem ſich weinſteinſaurer Kalk in federartigen Kryſtallen ausſcheidet, die flüſſige Form wieder an. So tritt auch zuweilen der Fall ein, daß nach der erſten Kryſtalliſation ſich beim fernern Verdampfen der Lauge kein Brechweinſtein mehr kryſtalliſirt, ſondern dieſelbe jetzt eine nicht kryſtalliſirende, aber antimonhaltige Verbindung aufgelöſt enthält, in welcher das Antimonoxyd in größerem Verhältniſſe enthalten iſt, als in dem Brechweinſtein. Wird eine Auflöſung des letztern Salzes mit mehr Antimonoxyd gekocht, ſo entſteht ein vom Brechweinſtein verſchiedenes Antimonoxydſalz, das nadelförmig kryſtalliſirt und durch Behandlung mit viel Waſſer in ſich auflöſenden Brechweinſtein und zurückbleibendes baſiſch weinſteinſaures Antimonoxyd zerfällt. Reines Antimonoxyd gibt, mit Weinſtein in den richtigen Verhältniſſen gemiſcht, eine Auflöſung, die bis auf den letzten Tropfen reinen Brechweinſtein liefert. Früher wurde der Brechweinſtein nicht in Kryſtallen dargeſtellt, ſondern die geſättigte Auflöſung des Antimonoxyds in Weinſtein bis zur Trockne abgedampft. Ein auf dieſe Weiſe dargeſtelltes Präparat iſt nie von gleichförmiger Beſchaffenheit, enthält auch alle fremden Beimengungen, die neben dem Brechweinſtein in der Auflöſung enthalten ſind. Nach Bergmann iſt auch das neutrale weinſteinſaure Kali fähig, das Spießglanzoxyd aufzulöſen und nach dem Abdampfen der Auflöſung wahren Brechweinſtein in regelmäßiger Form zu liefern; nur iſt die Menge des letztern weit geringer, als bei Anwendung des Weinſteins ſelbſt. Eine wohlfeile Bereitungsart des Brechweinſteins für techniſche Zwecke (z. B. zum Färben), wo eine abſolute Reinheit nicht gefordert wird, hat Lampadius (Erdm. J. XVIII. S. 167) bekannt gemacht. Es werden 3 Unzen gut abgeröſtetes und fein gepulvertes Schwefelantimon mit 6 Unzen gemeinem weißem, ebenfalls gepulvertem Weinſtein gemengt, mit 3 Pfund Waſſer ½ Stunde lang im Sieden erhalten, das Decoct zuletzt mit 1 Loth Thierkohle verſetzt, noch einmal aufgekocht und filtrirt. Die ſo erhaltene blaßweingelbe Flüſſigkeit gab eingedampft und kryſtalliſirt 6 Unzen, 3 Drachmen Brechweinſtein von ganz blaßgelber Farbe in ſchönen Kryſtallen. Martius (Buchn. Rep. XLI. S. 409) empfiehlt zur Darſtellung kryſtalliniſchen, durch die Mutterlauge nicht gefärbten Brechwein-

ſteins folgende Methode: Man kocht die filtrirte, durch irgend ein Verfahren erhaltene Brechweinſteinauflöſung in einem blanken eiſernen oder kupfernen Keſſel raſch ein, ſetzt bei Erſcheinen des Salzhäutchens den Keſſel vom Feuer in eine Wanne kaltes Waſſer und rührt mit einem hölzernen Stabe, wobei der Brechweinſtein in feinen weißen Kryſtallen zu Boden fällt. Das Ganze wird nun auf ein reines leinenes Tuch gebracht, und nachdem die Lauge abgetropft iſt, der auf dem Tuch befindliche Rückſtand mit kaltem Waſſer abgewaſchen, wo er ein weißes kryſtalliniſches Pulver gibt, das als Präparat nichts zu wünſchen übrig läßt. Die zuerſt abgelaufene Flüſſigkeit, mit dem Abwaſchwaſſer eingedampft, gibt eine zweite Kryſtalliſation, die jedoch gelb gefärbt iſt und durch Kohle weiter gereinigt werden muß. Dörffurt (d. Apothekerbuch 2ter Th. 3te Abth. S. 2728) empfiehlt die Spießglanzaſche als das wohlfeilſte Antimonoxyd zur Bereitung des Brechweinſteins; als er ein Gemenge aus Weinſtein und Spießglanzaſche mit Waſſer kochte, erhielt er eine ganz klare Lauge, die, zur Trockne verdunſtet, einen völlig weißen und wirkſamen Brechweinſtein hinterließ. Die Spießglanzaſche iſt jedoch nach Verſchiedenheit der Darſtellungsweiſe auch von verſchiedener Miſchung. Wird das Schwefelantimon für ſich geröſtet, ſo beſteht die entſtandene graue Maſſe größtentheils aus antimoniger Säure und iſt daher nicht geeignet mit Weinſtein Brechweinſtein zu bilden; geſchieht aber die Röſtung des Schwefelantimons mit Zuſatz von Kohlenpulver, ſo verhindert letzteres die ſtärkere Oxydation des Antimons, ſo daß die Spießglanzaſche dann größtentheils nur aus Antimonoxyd beſteht, folglich zur Bereitung des Brechweinſteins gleich den andern Antimonoxyden verwendet werden kann (ſ. Antimon).

Der Brechweinſtein kryſtalliſirt in farbloſen, durchſichtigen, glänzenden, feſten Kryſtallen, deren Kernform das rhombiſche Octaeder iſt. An der Luft verlieren die Kryſtalle ihr Kryſtallwaſſer, erhalten ein porzellanartiges Anſehen, werden undurchſichtig und mürbe, ohne jedoch in Pulver zu zerfallen. Der Geſchmack dieſes Salzes iſt ſchwach ſüßlich, hintennach ſtechend, eckelhaft, metalliſch, in geringen Doſen zu einigen Granen wirkt es brechenerregend, in größeren Gaben aber tödtlich. Als Gegenmittel bei einer Vergiftung damit zeigt ſich ein geſättigtes China-Decoct am hülfreichſten. Der Brechweinſtein iſt in 14 Theilen kaltem und in 2 Th. kochendem Waſſer auflöslich, ein durch Verdunſten der geſättigten Lauge bis zur Trockne dargeſtellter, erfordert aber zur Auflöſung eine weit größere Menge Waſſer wegen der ihm beigemengten ſchwerlöslichen Salze. Die Auflöſung röthet Lakmustinktur; Schwefelwaſſerſtoffgas fällt daraus erſtes Schwefelantimon mit braunrother Farbe, zugleich mit Weinſtein vermengt, ſo wie auch Gerbſtoff und Abkochungen von vielen Pflanzenſtoffen, die Brechweinſteinlöſung niederſchlagen. Der Brechweinſtein beſteht in 100 Theilen aus 38,61 Weinſteinſäure, 42,99 Antimonoxyd, 13,26 Kali und 5,14 Waſſer, iſt demnach als ein Doppelſalz, das aus 1 At. neutralem weinſteinſaurem Kali, 1 At. baſiſch weinſteinſaurem Antimonoxyd und 2 At. Waſſer zuſammengeſetzt iſt, anzuſehen. Bei der Bildung des Brechweinſteins aus neutralem weinſteinſaurem Kali mit Antimonoxyd

ſcheidet letzteres ein Miſchungsgewicht Kali aus, an deſſen Stelle ſich mit der Weinſteinſäure verbindend, während das frei gewordene Kali mit einem andern Antheil Antimonoxyd ſich zu Antimonoxyd-Kali vereiniget, das in der Lauge zurückbleibt. Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure zerſetzen, zu der Auflöſung des Brechweinſteins gebracht, das neutrale weinſteinſaure Kali, das Löſungsmittel für das baſiſch weinſteinſaure Antimonoxyd, das ſich als ſolches abſcheidet, zum Theil aber wieder von der freigewordenen Weinſteinſäure zu neutralem weinſteinſaurem Antimonoxyd aufgelöſt wird. Zugleich entſtehen aber auch mit der angewandten Säure baſiſche Antimonſalze, ſo daß der durch Schwefelſäure und Salzſäure in der Brechweinſteinlöſung hervorgebrachte Niederſchlag ein Gemenge von baſiſch weinſteinſaurem Antimonoxyd und baſiſch ſchwefelſ. oder ſalzſ. Antimonoxyd iſt. Nur durch Weinſteinſäure wird aus der Brechweinſteinlöſung Weinſtein ausgeſchieden. Setzt man der genannten Auflöſung, ſo lange als Trübung entſteht, Schwefelſäure zu, filtrirt und dampft in gelinder Wärme ab, ſo trübt ſich nach Geiger die Flüſſigkeit aufs neue durch Abſetzen von baſiſch ſchwefelſaurem Antimonoxyd, und zuletzt kryſtalliſirt in undeutlichen Körnern ein Salz, aus ſaurem ſchwefelſaurem Kali und weinſteinſaurem Antimonoxyd beſtehend. Ätzalkalien, die auf das neutrale weinſteinſaure Kali nicht einwirken, bringen zwar nicht im erſten Augenblicke, aber doch bald Trübung und Niederſchlag hervor, indem ſie dem baſiſchen Antimonoxydſalze Weinſteinſäure entziehen und Antimonoxyd ausſcheiden. Das Ätzkali fällt hiebei das Antimonoxyd in flockiger weißer Geſtalt, das ſich in einem Übermaaß des Fällungsmittels vollſtändig wieder auflöſt. Iſt die Brechweinſteinlöſung bedeutend verdünnt, ſo bringt Ätzkali keine Veränderung hervor, indem das Antimonoxyd in vielem Waſſer auflöslich iſt. Ätzammoniak erregt in einer conc. Auflöſung des Brechweinſteins einen weißen, ſehr feinen, körnigen Niederſchlag, der ſich feſt an das Glas hängt und nur theilweis durch einen Überſchuß des Fällungsmittels wieder aufgenommen wird. Kohlenſaures Ammoniak hingegen ſchlägt gar nichts nieder, dagegen die fixen kohlenſauren Alkalilöſungen und Kalkwaſſer noch dann Antimonoxyd ausſcheiden, wo Ätzkali gar keine, und Ätzammoniak nur eine kaum bemerkbare Trübung erzeugen. Der Niederſchlag, welchen kohlenſaure Alkalien bewirken, enthält etwas Kohlenſäure. Ein Gemiſch von concentrirten Auflöſungen des Ätzſublimats und des Brechweinſteins zu gleichem Volumen trübt ſich im Augenblick der Vermiſchung, und fährt fort weiß zu werden, wenn Waſſer zugeſetzt wird. Der Niederſchlag, der ſich erzeugt, iſt ein Gemeng von viel Queckſilberchlorür und ein wenig weinſteinſaurem Queckſilberoxydul. Friſcher Gallapfelaufguß gibt mit einer concentrirten Brechweinſteinlöſung einen gelblichweißen Niederſchlag, erregt aber weder Trübung noch Niederſchlag, wenn die Auflöſung ſehr verdünnt iſt. Um Brechweinſtein in einer Flüſſigkeit aufzufinden, muß man ſolche zuvor mit Weinſteinſäure anſäuern, indem alle in ſolchen Flüſſigkeiten, welche vegetabiliſche oder thieriſche Stoffe enthalten, durch Brechweinſtein hervorgebrachten Niederſchläge in dieſer Säure leicht auflöslich ſind. Es darf daher nur die zu unterſuchende Flüſſigkeit mit Wein-

ſteinſäure verſetzt, aufgekocht und filtrirt werden, worauf man ¼ Stunde lang einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas durchleitet. Der erhaltene Niederſchlag von Schwefelantimon kann dann in einer Glasröhre, die man bis zum Glühen erhitzen muß, durch hindurchgeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas reduzirt werden. Bei der Unterſuchung ſolcher Flüſſigkeiten, die Milch oder Eiweisſtoff enthalten, iſt ein Zuſatz von Salzſäure zweckmäßig, weil dadurch der Käſe- oder Eiweißſtoff vollſtändiger ausgeſchieden wird. Die Farbe des Schwefelantimons iſt von der des Schwefelarſeniks (Auripigment) ganz verſchieden, vom Schwefelcadmium, dem es am meiſten ähnelt, unterſcheidet es ſich durch ſeine Auflöslichkeit in Ätzlauge.

Der Brechweinſtein wird in der Glühhitze zerſtört, die Kryſtalle deſſelben verkniſtern im Feuer und verbrennen mit Antimongeruch. Wird er auf glühende Kohlen geworfen, ſo bilden ſich metalliſche Kügelchen von Antimon. In verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, gibt der Brechweinſtein Waſſer und Dämpfe von brenzlicher Weinſteinſäure aus und hinterläßt eine ſchwarze, höchſt pyrophoriſche Maſſe, welche aus Antimonmetall und Kohle beſteht.

Der Brechweinſtein muß vollkommen weiß ſeyn, auch zerrieben ein blendendweißes an der Luft nicht feucht werdendes Pulver geben, ſich in 15 Th. kaltem Waſſer auflöſen und weder weinſteinſaure Kalkerde noch Weinſtein unaufgelöſt zurücklaſſen. Eine gelbliche Farbe des Präparats deutet ſchon auf einen Eiſengehalt hin, doch wird in der Auflöſung eines dergleichen eiſenhaltigen Salzes weder durch Galläpfeltinktur noch durch Kaliumeiſencyanür ein Eiſengehalt angezeigt. Es erfolgt aber die Reaktion dieſer Reagentien, wenn der Auflöſung des Brechweinſteins etwas koncentrirte Eſſigſäure zugeſetzt wird. Schwefelammonium ſchlägt daraus Schwefelantimon nieder, löſt es aber, im Überſchuß zugeſetzt, wieder auf; iſt aber Eiſen vorhanden geweſen, ſo bleiben ſchwarze Flocken (Schwefeleiſen) zurück. Kupferoxyd läßt ſich dadurch erkennen, daß der Rückſtand des verbrannten Weinſteins dem damit digerirten Salmiakſpiritus eine blaue Farbe ertheilt. Beſondere Aufmerkſamkeit verdient die Prüfung des Brechweinſteins auf Arſenik, der zwar kaum in dem kryſtalliſirten, wohl aber in demjenigen Brechweinſtein ſich finden kann, der durch Inſpiſſation dargeſtellt wurde. Wie dieſe höchſt gefährliche Beimiſchung zu erkennen iſt, ſoll bei dem Artikel Antimonium ausführlich erörtert werden.

Der Brechweinſtein wird auch häufig mit Fett vermengt als ein äußerliches Heilmittel angewendet. Er muß aber vorher zu einem ganz feinen Pulver zerrieben ſeyn, ehe die Vermengung mit dem Fett geſchehen darf. Im ganz fein zertheilten Zuſtande wird der Brechweinſtein erhalten, wenn man ihn aus ſeiner geſättigten Auflöſung mit Alkohol niederſchlägt, auf einem Filter ſammelt und trocknet. Löſt man dagegen den Brechweinſtein vorher in Waſſer auf und ſucht die Auflöſung dann durch anhaltendes Malaxiren mit dem Fett zu verbinden, ſo erfolgt auf das Einreiben einer ſo bereiteten Salbe ſtets Erbrechen, ohne daß die gewöhnlichen Eiterbläschen hervorgerufen werden. Selbſt ein mit Waſſer ausgewaſchenes Fett darf nicht zur Bereitung

dieſer Salbe verwendet werden, da dieſes Waſſer zurückhält, und eine dergleichen Salbe ebenfalls Erbrechen verurſacht.

Die Weinſteinſäure löſt das Antimonoxyd ſehr gut auf, wenn man ſie damit in gläſernen oder porcellanenen Geſchirren kochen läßt. Das weinſteinſaure Antimonoxyd iſt ein kryſtalliſirbares Salz, das zwar nicht für ſich als Arzneimittel angewendet wird, aber mit neutralem weinſteinſaurem Kali verbunden den Brechweinſtein darſtellt.

Acidum pyro-tartaricum. Brenzliche Weinſteinſäure.

Bei der trocknen Deſtillation der Weinſteinſäure bildet ſich neben den übrigen Zerſetzungsprodukten derſelben auch eine eigenthümliche Säure, die in der übergehenden Flüſſigkeit aufgelöſt iſt, und aus dieſer durch Verdunſten kryſtalliſirt erhalten werden kann. Sie macht den Hauptbeſtandtheil der brenzlichen Weinſteinflüſſigkeit (Liquor pyro-tartaricus) aus, welche durch trockne Deſtillation des gereinigten Weinſteins aus einer bis zur Hälfte damit angefüllten Retorte bei allmählig verſtärktem Feuer, bis alle Flüſſigkeit in die Retorte übergegangen iſt, dargeſtellt wird. Wegen der ſich bei dieſer Deſtillation mitentwickelnden Gasarten muß die Vorlage unlutirt angefügt werden. Von dem gleichzeitig mitdeſtillirten empyreumatiſchen Öl wird ſie durch wiederholtes Filtriren getrennt, und dann unter obigem Namen in verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Die brenzliche Weinſteinflüſſigkeit iſt klar, gelbbräunlich gefärbt, und beſitzt einen brenzlichen Geruch und Geſchmack; neben der brenzlichen Weinſteinſäure enthält ſie auch etwas Eſſigſäure (nach Göbel Ameiſenſäure) und etwas brenzliches Öl, welches letztere ihr die bräunliche Farbe ertheilt. Die kryſtalliſirte Säure bildet weiße 4ſeitige Nadeln und Schuppen, iſt geruchlos, ſcharf ſauer ſchmeckend, ſchmilzt in der Hitze, ſublimirt ſich ohne Veränderung, und fällt weder die Blei- noch die Silberſalze, wohl aber das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul. Von der Weinſteinſäure unterſcheidet ſie ſich dadurch, daß ſie mit dem Kali kein ſaures Salz bildet, und daß das neutrale Salz an der Luft zerfließt. Sie beſteht aus 5 At. Kohlenſtoff, 4 At. Sauerſtoff und 3 At. Waſſerſtoff.

Sollte ſtatt der brenzlichen Weinſteinflüſſigkeit brenzliche Eſſigſäure untergeſchoben ſeyn, ſo verflüchtigt ſich dieſelbe, ohne kryſtalliſirte Säure abzuſcheiden.

Nach Roſe (Gehlens Journ. für Chemie u. Phyſ. 3. B. S. 598) gibt der rohe rothe Weinſtein bei der trocknen Deſtillation ganz andere Reſultate als die Weinſteinkryſtalle. Die daraus deſtillirte Flüſſigkeit hatte einen widrigen Geruch, eine dunkelbraune Farbe, einen höchſt unangenehmen bittern Geſchmack und röthete Lakmus nur ſchwach. Sie gab beim Verdunſten keine Kryſtalle, ſondern hinterließ blos etwas ſchmieriges widrigſchmeckendes Extract. Die darin enthaltene Säure iſt blos Eſſigſäure.

Aether sulphuricus. Naphtha vitrioli. Schwefeläther. Vitriolnaphtha.

Der Schwefeläther, auch ſchlechthin Äther genannt, bildet ſich bei Einwirkung concentrirter Schwefelſäure (auch Phosphor- und Arſenikſäure) auf Alkohol in höherer Temperatur, und wird durch Deſtillation eines Gemenges aus Alkohol mit einer dieſer Säuren für ſich dargeſtellt. Es gibt 2 Methoden, den Äther zu bereiten: Entweder man deſtillirt ein Gemiſch von Alkohol und Schwefelſäure bis ungefähr ⅖ vom Volumen des Alkohols übergegangen ſind, oder man läßt den Alkohol in einem dünnen Strahl in ein zuvor bis zum Sieden erhitztes Gemiſch von 2 Th. Alkohol, von 83 PC. und 3 Th. Vitriolöl in dem Verhältniß nachfließen, als derſelbe in Äther und Waſſer zerſetzt, überdeſtillirt. Bei Befolgung der erſten Methode zur Darſtellung des Äthers vermiſche man zuerſt gleiche Theile Alkohol und Schwefelſäure von 1,85 mit einander, und da die Miſchung beider Flüſſigkeiten unter ſtarker Erhitzung erfolgt, ſo iſt die Säure nur in kleinen Portionen unter langen Pauſen dem Alkohol zuzuſetzen, damit nicht die Erhitzung plötzlich zu ſtark werde und ein Zerſpringen des Glaſes veranlaſſe. Am zweckmäßigſten iſt dieſe Miſchung des Alkohols mit der Säure nach Döbereiner (ſ. d. Handbuch der pharm. Chemie S. 204) in der tubulirten Retorte, aus welcher dieſelbe nachher deſtillirt werden ſoll, ſelbſt vorzunehmen auf die Weiſe, daß man den Alkohol zuerſt in die Retorte gießt und ihn dann durch horizontalkreisförmiges Schwingen der Retorte ſo in Bewegung ſetzt, daß er ſich um eine dadurch in der Mitte entſtehende trichterförmige Vertiefung ſchwingt, in die man, unter beſtändigem Fortſetzen dieſer Bewegung, die Säure mittelſt eines engröhrigen Glastrichters in einem ſehr dünnen Strahl einfließen läßt, wobei die Temperatur des Gemiſches auf + 70 und darüber ſteigen wird. Man verſchließe jetzt ſogleich den Tubulus mit einem gut paſſenden Stöpſel, über welchem noch eine eingeweichte Schweinsblaſe mit Bindfaden befeſtigt wird, ſetze die Retorte in eine vorher erwärmte Sandkapelle, deren Boden 1½ bis 2 Zoll hoch mit Sand bedeckt ſeyn muß, füge eine geräumige Vorlage an, umwickle die Fugen mit eingeweichter Blaſe, welche noch mit Bindfaden feſt zu umſchnüren iſt, und erhöhe nun die Temperatur des Sandbades durch untergelegte brennende Kohlen bis zum Sieden des Inhalts der Retorte. Dieß iſt die Temperatur, bei welcher der Alkohol durch die Einwirkung der Schwefelſäure in Äther verwandelt wird; was vor dem Sieden der Flüſſigkeit deſtillirt, iſt größtentheils unveränderter Alkohol. Iſt das Gemiſch aus Schwefelſäure und Alkohol erſt nach dem Erkalten in dem Deſtillirapparat erhitzt worden, welche Erhitzung dann nur mit ſchwachem Feuer zu beginnen und allmählig bis zum ſchwachen Kochen der Flüſſigkeit zu verſtärken iſt, ſo geht bis zu dieſem Zeitpunkt immer ein beträchtlicher Antheil Alkohol unverändert über. Die Vorlage muß während der Deſtillation des Äthers durch Einlegen in Schnee oder Umſchlagen naſſer Tücher ſtets kalt erhalten werden. Der übergehende Äther erſcheint in öläh̲nlichen Streifen, welche im Hals der Re-

torte und an den Wänden der Vorlage bemerkbar ſind. Sobald dieſe erſcheinen, kann das Feuer etwas gemäßiget, und die Deſtillation gelind, aber doch ſo betrieben werden, daß die Miſchung ununterbrochen ſchwach und gleichförmig kocht. Mit dem Äther zugleich geht eine wäſſerige Flüſſigkeit über, auf welcher, wenn der zuerſt übergegangene Alkohol abgenommen worden, der Äther in der Vorlage ſeiner Leichtigkeit wegen ſchwimmt. Die Deſtillation iſt ſo lange fortzuſetzen, als jene ätherartige Streifen zu bemerken ſind; hören dieſe auf und bläht ſich der Inhalt der Retorte, der jetzt eine dunkle Farbe angenommen hat, auf, und laſſen ſich auch durch das Lutum ſchwefligſaure Dämpfe bemerken, ſo iſt die Deſtillation ſofort zu unterbrechen, indem jetzt aller Äther, welcher von der mit Schwefelſäure vermiſchten Portion Alkohol gebildet werden konnte, übergegangen iſt.

Nachdem der Apparat erkaltet iſt, leert man das Deſtillat aus der Vorlage in ein gut zu verſchließendes Glas aus und gießt auf den Rückſtand in der Retorte halb ſo viel Alkohol, als zur erſten Miſchung mit der Schwefelſäure genommen wurde. Es wird nun auf dieſelbe Weiſe von neuem deſtillirt und dieſe Operation noch mehreremale mit geringerem Zuſatz von Alkohol wiederholt, bis endlich der Rückſtand in der Retorte zu dick, auch die Schwefelſäure mit zu viel Waſſer verdünnt wird, um ferner zur Umwandlung des Alkohols in Äther geſchickt zu ſeyn. Sollte die Retorte durch die wiederholten Zuſätze zu ſehr angefüllt werden, ſo gieße man etwas von dem Inhalte der Retorte aus und ſetze einen kleinen Theil friſche Schwefelſäure zu, damit das Verhältniß zwiſchen Alkohol und Säure möglichſt gleich bleibe. Dörffurt (neues deutſch. Apothekerb. 2. Th. S. 376) hat jedoch mehrere Jahre lang einen ſolchen Rückſtand zur Bereitung von Naphtha benutzt; er ließ jedesmal, wenn der Äther übergegangen war, noch eine gute Portion wäſſerige Flüſſigkeit mit dem darauffolgenden Weinöl nachgehen und bewahrte ſo dieſen Reſt in der zugeſtopften Retorte ſtets in der Beſchaffenheit eines dicklichen klumprichten Breies auf. Es kann auch die Deſtillation des Äthers ſtatt in gläſernen Gefäßen in einer gewöhnlichen kupfernen, nicht verzinnten Deſtillirblaſe vorgenommen werden, beſteht aber die Blaſe aus zwei aneinander gelötheten Theilen, ſo darf ſie nur ſo viel von der Miſchung aus Alkohol und Schwefelſäure enthalten, daß dieſe weder kalt noch kochend mit der Löthung in Berührung kommt.

Wird die Deſtillation, nachdem der Aether übergegangen iſt, weiter fortgeſetzt, wobei aber an die Retorte eine tubulirte mit einer Gasleitungsröhre verſehene Vorlage anlutirt werden muß, ſo erzeugt ſich ſchweflige Säure, es gehen weiße wäſſerige Dämpfe über, auf denen etwas gelbgefärbter Äther ſchwimmt, und faſt zu gleicher Zeit erſcheint auch ein gelbes Öl, Weinöl (Oleum vini), genannt, in der Vorlage, das zuweilen unter, gewöhnlich aber auf der wäſſerigen Flüſſigkeit ſchwimmt, was davon herrührt, daß es im erſten Falle mit mehr ſchwefliger Säure und weniger Äther, im zweiten Falle aber mit mehr Äther und weniger ſchwefliger Säure verbunden iſt. Bei noch weiter fortgeſetzter Deſtillation erfüllt ſich dann die Vorlage mit ganz weißen Däm-

pfen, und mit dem fortwährend erſcheinenden Öl verdichtet ſich eine ſaure aus ſchwefliger Säure und Eſſigſäure beſtehende Flüſſigkeit. Zu gleicher Zeit erfolgt aber auch die Entbindung von ölbildendem Gas und kohlenſaurem Gas, während die Flüſſigkeit in der Retorte nun zähe, ſchwarz und glänzend geworden iſt. Dieſe beſitzt einen unangenehmen ſchwefeligen Geruch und enthält ein brüchiges glänzendes Harz, das ſich abſondern läßt, wenn man den Rückſtand mit Waſſer verdünnt und durch ein dichtes Tuch ſeihet. Das Harz (ſchwarze Oſſa genannt) bleibt auf dem Tuche liegen, das nach dem Auswaſchen mit Waſſer ſich zwar den eigentlichen Harzen in ſeinen Eigenſchaften anſchließt, indeſſen beim Auflöſen in Alkohol etwas Kohle zurückläßt. Bei noch weiter fortgeſetzter Deſtillation geht concentrirte Schwefelſäure mit über, die harzige Subſtanz wird ganz in Kohle verwandelt, und kommt zuletzt das Deſtillirgefäß ins Glühen, ſo erfolgt durch die Kohle eine vollſtändige Desoxydation der Schwefelſäure, ſo daß ſich gegen Ende des Proceſſes wirklicher Schwefel ſublimirt. Dabei dauert die Entwicklung von ſchwefliger Säure und kohlenſ. Gaſe ununterbrochen fort. Bei dieſer fortgeſetzten Deſtillation muß die Feuerung ſehr behutſam betrieben werden, weil die in der Retorte befindliche im Fortgang der Deſtillation immer dicker und zäher werdende Maſſe ſich leicht ſo ſtark aufbläht, daß ein Theil derſelben in die Vorlage überſteigt. Dieſes Überſteigen läßt ſich dadurch einigermaßen verhindern, daß man nach Abnahme des Äthers, ehe man weiter deſtillirt, etwas Talg oder Mandelöl zuſetzt; denn indem ſich das zugeſetzte Fett über die ganze Oberfläche ausbreitet, befördert es das Zerſpringen der ſich bildenden Blaſen, macht die Retortenwände ſchlüpfrig und verhindert ſo das Überſteigen. Iſt die ſaure Flüſſigkeit, die von der Deſtillation des Äthers zurückbleibt, durch öfteres Abziehen von Alkohol über dieſelbe zu dick und zähe geworden, ſo daß ſie ferner nicht mehr auf Äther benutzt werden kann, ſo läßt ſie ſich noch mit Vortheil zur Präcipitation der Schwefelmilch und des Goldſchwefels anwenden. Sie wird dann vorher mit Waſſer verdünnt und, nachdem ſich die harzigen und andere Beimengungen daraus abgeſetzt haben, durch dichtes Papier filtrirt.

Die 2te Bereitungsart des Äthers, die ſich darauf gründet, daß, ſo lange blos Äther und Waſſer überdeſtillirt, die Schwefelſäure ſelbſt keine Zerſetzung erleidet, iſt weit vortheilhafter, als die alte oben beſchriebene; denn ſie gibt bei dem kleinſten Aufwand von Schwefelſäure die größte Menge Äther. Sie beſteht darin, daß man den Alkohol in einem feinen Strahl in die bis zur Ätherbildung geeignete Temperatur erhitztes Gemiſch aus Alkohol und Schwefelſäure fließen läßt. Das Gemiſch, aus 4 Theilen engliſcher Schwefelſäure und 2 Theilen Alkohol von 0,842 ſp. G. bereitet, wird in eine tubulirte Retorte gebracht, und mit einem an die Retorte geklebten Papierſtreifen die Höhe der Flüſſigkeit bezeichnet, um hernach das Zutröpfeln des Alkohols ſo reguliren zu können, daß immer das Verhältniß von Säure und Alkohol daſſelbe bleibt. Zum Nachtröpfeln des Alkohols nimmt man eine Flaſche, die man nach Trommsdorf an der Seite etwa ½ Zoll über dem Boden durch-

bohrt hat, und befeſtigt darin vermittelſt eines durchbohrten Korkes eine 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Seiten offene, gerade meſſingene Röhre, in der ſich ein Hahn befindet. In das außerhalb der Flaſche befindliche Ende der Röhre wird vermittelſt eines durchbohrten Korkes eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren herabhängender längerer Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen, befeſtigt und mit dieſem Ende durch den Tubulus der Retorte vermittelſt eines durchbohrten Korks ſo geſteckt, daß das Ende der Röhre ungefähr 1 Zoll von der Oberfläche der Flüſſigkeit entfernt iſt. Damit die Glasröhre vor dem Zerbrechen mehr geſichert iſt, muß man zwiſchen derſelben und der Meſſingröhre eine Cautſchukröhre anbringen. Flaſchen, welche einige Zoll vom Boden tubulirt ſind, kann man gewöhnlich zu kaufen bekommen; wo nicht, ſo dient ſtatt derſelben ein ſchicklicher Topf mit einem Zapfloche. Die Retorte wird ins Sandbad gelegt, und nachdem eine Vorlage anlutirt worden iſt, wird die Äthermiſchung ins Kochen gebracht, ſo wie dieſes eintritt, iſt der Hahn zu öffnen, und zwar nur ſo weit, daß die zutröpfelnde Menge Alkohol gerade zureicht, um den durch die Deſtillation in Äther und Waſſer verwandelten Weingeiſt zu erſetzen, ſo daß die Flüſſigkeit in der Retorte immer dieſelbe Höhe einnimmt. Die Miſchung in der Retorte darf nur mäßig kochen, ein lebhaftes Aufwallen bringt zwar bei dieſer Vorrichtung keine Gefahr wegen Zerſprengen der Retorte, aber bei zu hoher Temperatur geht viel Alkohol unzerſetzt über; die Retorte darf übrigens blos am obern Theil des Halſes warm ſeyn; tröpfelt zu wenig Alkohol nach, ſo entwickeln ſich Gasarten und der Äther bekommt einen ſchwefligen Geruch. Aus einem Gemiſch von 6 bis 9 Pfund kann das Deſtillat ſtets in einem dünnen Strahl laufen. Bei gut regirter Arbeit erzeugt ſich immerfort nur Äther und Waſſer; daher kann die Schwefelſ., ſo lange man will, auf Äther benutzt werden, ohne daß ein merklicher Verluſt zu befürchten ſteht. Wird die Deſtillation unterbrochen, ſo iſt der Rückſtand zwar etwas braun gefärbt, aber durchſichtig, ätheriſch geiſtig, nicht ſchweflig riechend, und es findet ſich keine Kohle ausgeſchieden. Ein Haupterforderniß bei dieſer Bereitung des Äthers iſt ſorgfältige Abkühlung des Deſtillats, daher die Vorlage durch laufendes kaltes Waſſer oder Schnee möglichſt kalt erhalten werden muß. Eine zweckmäßige Vorrichtung hiezu hat Lange (praktiſche Erfahrungen und Vortheile im Gebiete der Pharmacie, Eisleben 1835. S. 6. 7) beſchrieben. Aus einem Ankerfäßchen wird der Boden, in welchem das Zapfloch iſt, heraus- und das Spundloch zugeſchlagen; dann wird eine Röhre von Weißblech, von etwa 1½ Fuß im Durchmeſſer in daſſelbe, wie bei einem andern Kühlfaſſe eingepaßt. Zur beſſeren Abkühlung kann ſie etwas ſchlangenförmig ſeyn oder einige Kniee haben, jedoch thut auch eine gerade ausgehende dieſelben Dienſte. Nachdem die Retorte ins Sandbad gelegt iſt, wird der Hals derſelben in die obere, nach dem Ende zu ſich erweiternde Mündung des Kühlrohrs eingepaßt, und die Fugen mit Schweinsblaſe gehörig lutirt. An das untere Ende ſteckt man einen kleinen knieförmigen, am andern Ende ſpitz zugehenden Vorſtoß von Weißblech und legt ebenfalls Blaſe um die Fugen. Unter dieſen iſt eine gut anſchließende

Flaſche zum Auffangen der ätherhaltigen Flüſſigkeit zu ſtellen; da dieſe ganz abgekühlt übergeht, ſo iſt nicht nöthig, die untergeſtellte Flaſche zu lutiren.

Der Alkohol beſteht aus 4 At. Kohlenſtoff, 12 At. Waſſerſtoff, 2 At. Sauerſtoff und enthält demnach dieſe Beſtandtheile in einem ſolchen Verhältniß, daß man ihn aus gleichem Volumen ölbildendem Kohlenwaſſerſtoffgas und Waſſerdampf, welche auf 1 Volum. condenſirt ſind, zuſammengeſetzt, ſich vorſtellen kann. Der Äther dagegen beſteht aus 4 At. Kohlenſtoff, 10 At. Waſſerſtoff, 1 At. Sauerſtoff; kann demnach angeſehen werden als eine Verbindung von 2 Vol. Doppel-Kohlenſtoff (ölbildendem Gas) und 1 Vol. Waſſer. Man hat daher ſchon längſt als unzweifelhaft angeſehen, daß die Bildung des Äthers auf einer Waſſerentziehung des Alkohols beruhe, und ſie dadurch zu erklären geſucht, daß die concentrirte Schwefelſäure vermöge ihrer anerkannt großen Anziehung zum Waſſer den Alkohol veranlaſſe, die Hälfte ſeines Waſſers an die Säure abzugeben und ſich dadurch in Äther zu verwandeln. Wenn concentrirte Schwefelſäure mit Alkohol im Überſchuß in Berührung kommt, ſo entſteht aber eine neue eigenthümliche Säure, die Weinſchwefelſäure (S. Alkohol), die aus 2 At. Schwefelſäure und 1 At. Äther zuſammengeſetzt iſt, und das Gemiſch enthält außer dieſer Verbindung freie Schwefelſäure mit 3—4 At. Waſſer und freien Alkohol. Die Bildung des Aethers und die Art, wie hiebei die Bildung der Weinſchwefelſäure mitwirkt, und mit einer und derſelben Menge Schwefelſäure fortwährend Äther erzeugt wird, erklärt Liebig (Annal. d. Phar. IX S. 31) auf folgende Weiſe: Wenn das erwähnte Gemiſch aus Schwefelſ. und Alkohol zum Sieden erhitzt wird, ſo entſteht durch die Einwirkung des überſchüſſigen Alkohols auf die waſſerhaltige Schwefelſäure eine neue Quantität Weinſchwefelſäure; das hiedurch abgeſchiedene Waſſer tritt entweder an die Schwefelſäure, oder wird von der Weinſchwefelſäure aufgenommen. Die Verwandtſchaft der Schwefelſ. zu dem Äther und dem Waſſer, welches als Hydratwaſſer mit der Weinſchwefelſ. verbunden iſt, ändert ſich bei 124—127°, dem Grade, bei welchem die Ätherbildung vor ſich geht, in der Art, daß ihre Kraft Waſſer anzuziehen und zurückzuhalten größer iſt, als ihre Verwandtſchaft zum Äther, oder, was das Nehmliche iſt, der Siedpunkt der entſtandenen Schwefelſäure iſt höher, als die Temperatur, bei welcher Schwefelſäure und Äther mit einander zu Weinſchwefelſäure verbunden bleiben; dieſe gibt daher ſich zerſetzend ihr Hydratwaſſer an die Schwefelſäure ab und der Äther deſtillirt über. Das hiebei frei werdende Schwefelſäurehydrat (aus der Weinſchwefelſäure) theilt ſich in das Waſſer der verdünnten Schwefelſäure und führt ſie aus dem Zuſtand der größern Verdünnung wieder in den von Schwefelſäure mit 3—4 At. Waſſer zurück. Mit dieſer kommt aber fortwährend freier Alkohol in Berührung auf deſſen Koſten wieder neue Weinſchwefelſäure gebildet wird, ſo daß nach und nach aller freier Alkohol in Äther und Waſſer verwandelt wird. War anfangs ein überwiegendes Verhältniß von Alkohol gegenwärtig, ſo deſtillirt zuerſt der Überſchuß deſſelben unverändert, dann Waſſer, zuletzt Äther ab. Strömt nun zu dem ſiedenden Gemiſch, deſſen Temperatur bis auf 140° (Mitſcherlich) ſteigt,

fortwährend Alkohol, ſo deſtillirt blos Äther und Waſſer über. Von Mitſcherlich (d. Lehrb. d. Ch. 2te Aufl.) wird die Ätherbildung dadurch erklärt, daß die Zerſetzung des Alkohols nicht von der Entziehung eines At. Waſſer durch die Schwefelſäure, welche ſich damit zu verbinden ſtrebe, veranlaßt werde, ſondern daß dieſe Zerſetzung des Alkohols und die Verbindung ſeiner Elemente zu Äther und Waſſer nur durch den Contact bei einer Temperatur von 140° hervorgebracht werde, wie mehrere ſolche Proceſſe ſowohl unter organiſchen, als unorganiſchen Körpern ſich als Beiſpiele darbieten, wo der eine Verbindung zerſetzende Körper keine chemiſche Veränderung erleidet und ſich mit keinem der Zerſetzungsprodukte verbindet. Er ſchöpft dieſe Erklärungsart aus dem Umſtand, daß bei der Aetherdeſtillation beſtändig Waſſer mit übergeht, daß die Schwefelſäure ſich mit dieſem W. doch eher verbände, als daß ſie ſolches immer erſt aus den Elementen des Alkohols bilde, um damit eine bei der hohen Temperatur ſogleich wieder aufgehobene Verbindung einzugehen.

Liebig betrachtet den Äther als das Oxyd eines aus 4 Kohlenſtoff und 10 Waſſerſtoff beſtehenden Radikals ſo, daß der Äther, wie ſchon oben erwähnt wurde, zuſammengeſetzt iſt aus 4 Kohlenſtoff, 10 At. Waſſerſtoff + 1 At. Sauerſtoff, welches Oxyd, nehmlich der Äther, ſich mit den Säuren und den Salzbildern zu verbinden vermag. Das Hydrat dieſes Oxyds iſt nach ihm der Alkohol. Das Radikal (welches übrigens frei für ſich darzuſtellen L. noch nicht gelungen iſt) iſt mit dem Namen Äthyl bezeichnet worden. Wenn von dem Gemiſch aus Alkohol und Schwefelſäure der größte Theil des Äthers abdeſtillirt iſt, ohne daß man neuen Alkohol zufließen läßt, ſo ſchwärzt ſich der Rückſtand in der Retorte bei ſteigender Temperatur, und hat dieſe 167° erreicht, ſo tritt eine Zerſetzung der Weinſchwefelſäure mit Bildung von ſchwefliger Säure ein, es entwickelt ſich neben wenig Äther und ſchwefliger Säure Weinöl, ölbildendes Gas und im Fortgang der Deſtillation geht eine wäſſerige etwas Eſſigſäure enthaltende Flüſſigkeit über, während ſich in dem Rückſtand eine harzartige Subſtanz erzeugt. Es zerfällt nehmlich der größte Theil des Äthers der Weinſchwefelſäure in dieſer Periode der Deſtillation ganz in doppelt Kohlenwaſſerſtoff und Waſſer, und indem ein Theil des doppelt Kohlenwaſſerſtoffs als ölbildendes Gas entweicht, ein anderer Theil aber ſich zu Weinöl verdichtet, das mit Schwefelſäure in Verbindung tretend das ſogenannte ſchwere Weinöl (ſchwefelſauren Kohlenwaſſerſtoff) darſtellt, wird durch partielle Oxydation mittelſt des Sauerſtoffs der Schwefelſäure das Weinöl zum Theil in eine harzige Subſtanz verwandelt, zugleich aber auch ein anderer Antheil des Kohlenwaſſerſtoffs durch die Schwefelſäure gänzlich zu Kohlenſäure und Waſſer oxydirt. Die Eſſigſäure, welche in dem Waſſer aufgelöſt iſt, ſcheint durch Oxydation eines kleinen unzerſetzten Antheils Alkohols entſtanden zu ſeyn. Gegen Ende der Deſtillation geht dann auch etwas concentrirte Schwefelſäure über, bis endlich die Hitze ſo zunimmt, daß durch den Kohlenſtoff der harzigen Subſtanz die übrige Schwefelſäure völlig zu Schwefel reduzirt wird, der ſich im Halſe der Retorte ſubli-

mirt. Die Entwicklung der ſchwefligen Säure und der Kohlenſ. dauert bis zu Ende des Proceſſes fort.

Der nach einer der oben beſchriebenen Methoden dargeſtellte Äther iſt mehr oder weniger mit Alkohol und wäſſerigen Theilen, nicht ſelten auch mit ſchwefliger Säure oder Weinöl verunreinigt und muß vor ſeiner Anwendung als Arzneimittel erſt gereinigt werden. Dieß geſchieht auf die Weiſe, daß man zu 12 Theilen des rohen Schwefeläthers in einer verſchloſſenen Flaſche 3 Theile Waſſer und 1 Theil Ätzlauge ſetzt, das Gemenge gut durchſchüttelt und der Ruhe überläßt. Der Äther wird jetzt auf der ſchweren Flüſſigkeit ſchwimmen, von welcher letztern er durch einen Scheidetrichter zu trennen und aus einer Retorte bei gelindem Feuer nach angefügter und gut lutirter Vorlage bis auf den 3ten oder 4ten Theil Rückſtand zu rectifiziren iſt. Bei großen Quantitäten kann die Rektifikation am vortheilhafteſten aus einer gewöhnlichen Deſtillirblaſe geſchehen. Hat der rohe, durch Kalilauge gewaſchene Äther einen fremden Beigeruch, ſo iſt er mit etwas gepulvertem Braunſtein, etwa dem achten Theil ſeines Gewichts, einige Tage unter öfterm Umſchütteln in Berührung zu ſtellen und dann über wenig Braunſtein zu rectificiren. Den rohen Äther über Kohlenpulver und Magneſia abzuziehen, iſt nicht zu empfehlen, eben ſo wenig iſt die Entſäuerung deſſelben mit kohlenſaurer Kaliauflöſung zweckmäßig, indem bei dem von Zeit zu Zeit nöthigen Öffnen des Glaſes, um der Kohlenſäure einen Ausgang zu verſtatten, viel Äther verflüchtigt wird. Der mit dem rohen Äther verbundene Alkohol und das Weinöl gehen in das Waſſer über; die ſchweflige Säure aber wird durch das Kali neutraliſirt und das von dem Äther aufgenommene Waſſer bei der nachherigen Rektifikation getrennt. Iſt der rothe Schwefeläther frei von ſchwefliger Säure, ſo ſetze man ihm in einer geräumigen Flaſche blos den 4ten Theil reines Waſſer zu, ſondere den obenaufſchwimmenden Äther durch einen Scheidetrichter ab und unterwerfe ihn ſogleich ohne weitere Behandlung mit Kalilauge der Rectifikation. Zuweilen erfolgt, wenn der Äther viel Alkohol enthält, bei Zuſatz der angegebenen Menge Waſſer keine Trennung des Gemiſches in 2 Flüſſigkeiten, ſondern es bildet Alles eine gleichförmige Auflöſung; in dieſem Fall muß man unter wiederholtem Umſchütteln noch ſo lange in kleinen Portionen Waſſer zuſetzen, bis ſich die Flüſſigkeit bei einiger Ruhe ſchnell in 2 verſchiedene Schichten trennt.

Der gereinigte und rectifizirte Äther hat ein ſpec. Gew. von 0,730—0,740 und iſt zu allen pharmaceutiſchen Zwecken vollkommen genügend. Er wird am beſten in nicht zu großen Flaſchen, die noch gut mit Blaſen zu verbinden ſind, an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Flaſchen können in einen Kaſten geſtellt werden, deſſen Zwiſchenräume mit Moos ausgeſtopft ſind. Beim Einfaſſen des Äthers trage man die Vorrathsflaſche aus dem Keller herauf, um bei Tageslicht einzufaſſen, damit nicht der Ätherdunſt ſich in der Nähe des Lichts entzünde.

Der rectifizirte Äther enthält noch etwas Alkohol; um ihm auch dieſen noch zu entziehen und abſolut rein darzuſtellen, iſt er zuerſt mit ſeinem glei-

chen Volumen Waſſer zu ſchütteln, welches ihm den Alkohol entzieht und auch etwas Äther aufnimmt. Hat er ſich nun wieder obenauf angeſammelt, ſo wird er von dem Waſchwaſſer getrennt, und zur Abſcheidung des wenigen aufgenommenen Waſſers aus einer Retorte über gröblich zerſtoßenes Chlorcalcium ½ davon bei äußerſt gelinder Wärme und beſtändiger Abkühlung der Vorlage, abdeſtillirt. Dieſer Äther hat jetzt ein ſp. G. von 0,713 und iſt mit der größten Sorgfalt in ſtarken Flaſchen aufzubewahren. Der Rückſtand liefert dann bei weiterer Deſtillation noch gewöhnlichen Äther. Sämmtliche Abwaſchflüſſigkeiten des Äthers können entweder für ſich oder über etwas Kalkhydrat abdeſtillirt werden, ſo lange das Übergehende einen Äthergehalt zeigt. Aus dem Deſtillat ſcheidet man dann, wie angegeben worden, den Äther ab.

Der Äther iſt waſſerklar, ſehr dünnflüſſig, äußerſt beweglich, von eigenthümlichem, im höchſten Grade durchdringendem, den Kopf einnehmendem Geruch, ſtarkem, ſüßlichem und kühlendem Geſchmack. Sowohl Geruch als Geſchmack iſt beim Äther um ſo reiner, je ſorgfältiger er rectificirt wurde. Er iſt ſehr flüchtig und kocht bei dem gewöhnlichen Luftdruck in einer Temperatur von 28° R. An freier Luft verdunſtet er ſo ſchnell, daß einige Tropfen davon, auf die Hand gegoſſen, faſt augenblicklich verſchwinden, oder wenn ſie von einer gewiſſen Höhe durch die Luft fallen, ſchon verdunſten, bevor ſie den Boden erreichen. Schon wenn Äther aus einer Flaſche mit weiter Öffnung in eine andere Flaſche, beſonders bei warmer Witterung, gegoſſen wird, dampft er deutlich aus. Wegen ſeiner großen Flüchtigkeit erzeugt der Äther während ſeines Verdampfens eine ſehr bedeutende Kälte. Sein Dampf, welcher 2½ mal ſo ſchwer, als atmoſphäriſche Luft iſt, verpufft, mit atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgas gemengt, durch den elektriſchen Funken, ſtellt alſo Knallluft dar. Seine lichtbrechende Kraft iſt ſehr ſtark; wegen der beträchtlichen Atmoſphäre von äußerſt brennbaren Dämpfen, die der Äther immer um ſich her verbreitet, entzündet er ſich ſchon in einiger Entfernung; es wird daher ſehr gefährlich, in der Nähe eines brennenden Lichts Äther aus einer Flaſche in die andere überzugießen, oder ſolche Orte, an welchen zufällig Äther verſchüttet worden, oder die auf andere Art mit Ätherdunſt erfüllt ſind, mit einem Lichte zu beſuchen. Bei —28 R. fängt er an in weißen, glänzenden Nadeln zu kryſtalliſiren, und bei —35 bildet er eine kryſtalliſirte, weiße, feſte Maſſe. Der Äther röthet weder Lakmus- noch Curcumäpapier. Angezündet verbrennt er mit heller, weißer, bei unvollſtändigem Luftzutritt Ruß abſetzender Flamme, ohne Rückſtand zu laſſen. Die Produkte ſeines Verbrennens ſind blos Kohlenſäure und Waſſer. Wird ein Licht der Öffnung der Flaſche, die mit Ätherdunſt erfüllt iſt, genähert, ſo entzündet ſich derſelbe und brennt wie Waſſerſtoffgas ſtille und ruhig an ſeiner Oberfläche fort. Befeuchtet man ein Stückchen Zucker mit Aether und legt es auf ein mit warmem Waſſer gefülltes Schälchen, ſo ſcheint das Waſſer ins Aufbrauſen zu gerathen, und bei Annäherung eines Lichtes entzündet ſich die Oberfläche des Waſſers. Eine langſame Verbrennung erfolgt am glühenden Platindraht in der

Davy'ſchen Glühlampe, wobei eine unangenehm riechende Säure, die ſogenannte Lampenſäure, entſteht, die keineswegs eine brenzliche Eſſigſäure, ſondern nach Döbereiner (Schweig. Journ. LXIII S. 368) eine Säure eigner Art zu ſeyn ſcheint. Die Lampenſäure zeichnet ſich dadurch aus, daß ſie Queckſilber- und Silberſalze ohne Aufbrauſen reduzirt und daß ſie hiebei in Eſſigſäure verwandelt wird. Eine langſame Verbrennung ſcheint ſelbſt tropfbarer Aether mit der atmoſphäriſchen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur zu erfahren; denn er wird in einer großen, nur zum kleinſten Theil mit Aether, größtentheils aber mit atmoſph. Luft erfüllten, übrigens gut verſtopften Flaſche längere Zeit aufbewahrt, in Eſſigſäure und Waſſer verwandelt, und dieß erfolgt bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft noch ſchneller. Der Aether muß daher in ganz angefüllten, nicht allzugroßen Gefäßen aufbewahrt werden. Der Aether iſt nicht, wie der Alkohol, in allen Verhältniſſen mit Waſſer miſchbar; zur vollſtändigen Auflöſung erfordert er 10 Th. Waſſer; bei weniger Waſſer ſondert ſich der übrige Aether wie ein ätheriſches Öl als eine beſondere, durch das größere Strahlenbrechungsvermögen erkennbare Schicht ab. Auf dieſe wenige Auflöſungskraft des Waſſers zum Aether gründet ſich die Reinigung deſſelben von Alkohol durchs Waſchen mit Waſſer. Auf der andern Seite löſt aber auch der Aether den 10ten Theil Waſſer auf, der nur durch Abziehen über Chlorcalcium abgeſchieden werden kann. Die Auflöſung des Aethers kocht bei + 36°, wobei ſich der Aether vom W. trennt. Mit dem Alkohol iſt der Aether in allen Verhältniſſen miſchbar; wird 1 Th. Aether in 3 Th. Alkohol aufgelöſt, ſo entſteht der Schwefeläthergeiſt, die ſogenannten hofmänniſchen Tropfen. Auf den Aether wirkt die Schwefelſäure beim Erhitzen zerſetzend ein, wobei Weinöl, Waſſer und noch andere Produkte entſtehen. Wird indeſſen waſſerfreie Schwefelſäure langſam in Aether geleitet, wobei die Temperatur niedrig gehalten werden muß, ſo entſteht eine eigene Säure die Aethionſäure auch Aetherſchwefelſäure genannt. Dieſe Säure iſt mit der Weinſchwefelſäure iſomeriſch; es findet aber nach Liebig (Ann. d. Phar. XII p. 27) zwiſchen beiden der Unterſchied ſtatt, daß in der Weinſchwefelſäure die Schwefelſäure und der Aether noch als ſolche enthalten daher auch aus derſelben wieder in ihrer urſprünglichen Geſtalt zu erhalten ſind, während man in der Aetherſchwefelſäure ſowohl Schwefelſ. als Aether als verſchwunden betrachten muß, weßwegen auch die Darſtellung beider aus derſelben nicht mehr möglich iſt. Die Aetherſchwefelſäure wird ebenfalls gebildet, wenn waſſerfreie Schwefelſäure mit Alkohol auf ähnliche Weiſe, wie mit Aether, in Berührung gebracht wird. Mit concentrirter Salpeterſäure erhitzt erfährt der Aether eine äußerſt heftige Einwirkung, wobei er in Salpetergas, ſalpetrige Säure, Kohlenſäure und Sauerkleeſäure verwandelt wird. Setzt man zu einem kalten, ruhigen Gemiſch von Salpeterſäure und Aether Vitriolöl, ſo erfolgt heftige Verbrennung. Bringt man in eine große, Chlorgas haltende, möglichſt trockne Flaſche etwas Aether, etwa ½ bis 1 Drachme und bedeckt ihre Mündung mit Papier, ſo erheben ſich nach wenigen Minuten weiße Dämpfe, und hierauf erfolgt unter viel Abſatz von Kohle Exploſion mit

Flamme. Mit Aether getränkter Gyps, an der Luft entzündet, brennt kurze Zeit im Chlorgaſe mit ſchwacher Flamme und unter Abſcheidung von Kohle fort. Wenn Chlorgas in Aether geleitet wird, ſo entzündet ſich jede eintretende Gasblaſe in dem ſich erwärmenden Aether, von welchem ein Theil ſich ganz in eine ſchwarze theerartige Maſſe verwandelt. Liebig verringerte das Entzünden des Aethers in dem Chlorgas, ohne es jedoch ganz verhindern zu können, dadurch, daß er ihn bis auf —10° C. abkühlte. Nach Berthollet nimmt der Aether an Gewicht zu, an Umfang aber ab, und es trennt ſich daraus bei Waſſerzuſatz eine obere aus Salzſäure beſtehende und eine untere ölige Schicht ab. Das rectifizirte Öl beſitzt nach Liebig (Ann. d. Ch. et Ph. XLVIII 185) einen eigenthümlichen, aromatiſchen, dem feſten Chlorkohlenſtoffe ähnlichen Geruch. Salzſ. Gas abſorbirt der Aether in großer Menge, das Gemiſch gibt dann bei der Deſtill. leichte Salznaphtha. In tropfbarflüſſiger Salzſ. iſt der Aether auflöslich, läßt ſich aber durch zugeſetztes Waſſer nicht wieder abſcheiden; da hingegen der in Eſſigſ. aufgelöſte Aether durch Waſſer, wie ein ätheriſches Öl aus der Auflöſung in Alkohol, abgeſchieden wird. Der Aether löſt mehrere organiſche Säuren auf, z. B. Sauerkleeſäure, Gallusſäure ꝛc., ſo wie die fettigen Säuren. Mit manchen Metallen erfährt der Aether, wenn er mit dieſen in verſchloſſenen Gefäßen in Berührung ſteht, einige Veränderung, indem eſſigſaure Salze gebildet werden; es ſcheint aber, daß dieſer Erfolg nur bei einem mit Eſſignaphtha verunreinigten Aether eintritt. Mit Eiſenoxyd zuſammengeſtellter Aether wird mit der Zeit ſauer. Kalium und Natrium oxydiren ſich in höchſt reinem Aether nur ſehr langſam. Der Äther löſt wenig Kalihydrat auf; die Auflöſung iſt gelblich, angenehm riechend und etwas ſp. ſchwerer als Äther. Außer Kali und Ammoniak wird kein Alkali oder Erde vom Aether aufgelöſt. Mit Aetzkalkerde in Berührung geſtellt, nimmt der Äther einen wanzenartigen Geruch an. Er löſt mehrere Salze und Chlormetalle auf, und dieſe Auflöſungen erleiden häufig durch Licht oder Wärme eine Zerſetzung. Die Auflöſung des Eiſenchlorids in Äther iſt als Arzneimittel gebräuchlich. Brom und Jod löſen ſich reichlich in Äther, Schwefel und Phosphor, aber nur in geringer Menge darin auf; die Auflöſung des Phosphors in Äther iſt officinell. Mit den flüchtigen Ölen und Fetten iſt der Äther leicht, zum Theil in allen Verhältniſſen miſchbar. Der Blauſäuredunſt wird reichlich von ihm verſchluckt. Er iſt ferner ein Auflöſungsmittel des Kamphers, vieler Harze, mehrerer Pflanzenalkaloide und anderer Pflanzenſtoffe mehr. Auf Cautſchuck wirkt zwar der Äther ſchnell ein; es entſteht aber damit keine wirkliche Auflöſung, ſondern nur eine feine Vertheilung des Cautſchucks; denn wenn man etwas von dieſer ſcheinbaren Auflöſung auf Körper ſtreicht, welche Flüſſigkeiten ſchnell einſaugen, ſo dringt zwar der Aether hindurch, nicht aber das Cautſchuck, welches auf der Oberfläche zurückbleibt, mithin in Aether nur mechaniſch zertheilt war. Mit Zuckerſyrup verbindet ſich der Aether inniger, als mit Waſſer; ſeine Flüchtigkeit iſt in dieſer Verbindung bedeutend verringert, ſo daß er viel ſchwieriger daraus entweicht. Beim langſamen Hindurchleiten durch eine glühende Porcellanröhre wird der Aether

gänzlich zerſetzt, in der Röhre verdichten ſich glänzende Blättchen (Naphthaline), und in der Vorlegflaſche ſammelt ſich ein braunes empyreumatiſches Öl nebſt etwas Waſſer, während gleichzeitig eine große Menge ölbildendes und kohlenſaures Gas entweicht, und Kohle in feſter Geſtalt in der Röhre abgeſetzt wird.

Der officinelle Aether muß die angegebenen Eigenſchaften beſitzen, Lakmus nicht röthen, nicht nach ſchweflicher Säure riechen, auch ſonſt keinen fremden Nebengeruch beſitzen. Wenn die zu ſeiner Darſtellung verbrauchte Schwefelſäure ſelenhaltig war, ſo bekommt der Aether einen rettig- oder lauchartigen Geruch, der ſelbſt durch Rektification über Kohlenpulver nicht wegzubringen iſt. Er muß ſich ſchnell und völlig verflüchtigen und beim Schütteln mit einem gleichen Volumen Waſſer in einer Glasröhre keine bedeutende Verminderung erleiden. Ein gut rectificirter Aether miſcht ſich nach Michaelis (Journal d. Ph. B. XI.) mit gleich viel Terpentinöl, ohne ſich wieder zu ſcheiden oder Waſſer oder Alkohol abzuſetzen. Das mit Waſſer aus dem Copaivabalſam deſtillirte ätheriſche Öl löſt ſich in jedem Verhältniſſe im Aether auf; enthält der Aether jedoch noch Waſſer und Alkohol, ſo entſteht blos eine Emulſion ohne eigentliche Auflöſung des Öls. Enthält der Aether Weinöl beigemengt, ſo bleibt daſſelbe beim Verdunſten des Aethers im Rückſtande. In den Aether geſchüttetes kohlenſaures Kali darf nicht feucht werden, wenn der Aether waſſerfrei iſt. Schweflige Säure gibt ſich durch den Geruch zu erkennen, ſo wie nach Saladin (Jour. d. chim. med. 1831 sep. 531) das Jodkalium, wenn von dieſem einige Gran in ein Glas voll Aether, der ſchweflige S. enthält, gethan werden, in einigen Minuten demſelben eine gelbe Farbe ertheilt. Freie Schwefelſäure enthaltender Aether röthet Lakmus, brauſt mit kohlenſaurer Kalilöſung auf, und die mit ihm geſchüttelte Barytlöſung gibt einen weißen Niederſchlag, den Salpeterſäure nicht auflöſt. Wittſtock (Poggend. Ann. XX. S. 464) bemerkt, daß ein ſcheinender Aether, welcher durch kein Reagens Schwefelſ. anzeigt, doch ſolche bemerklich werden läßt, ſobald man kleine Mengen deſſelben in große Flaſchen füllt und dieſe nur ſo verſtöpſelt, daß die atmoſphäriſche Luft einen Zutritt behält. Doch nur in großer Zeitlänge tritt dieſer Erfolg ein. Es geht jedoch zuweilen bei der Rectification des Aethers ein kleiner Antheil ſchweres Weinöl mit über, bleibt im Aether gelöſt und zerfällt erſt nach längerer Zeit in ſeine Beſtandtheile. Es kann daher die ſaure Reaktion des Aethers, die nach einiger Zeit erfolgt, von dieſem Öl herrühren. Wird ein ſolcher Aether in Waſſer gelöſt und die Auflöſung erhitzt, ſo zerfällt das ſchwere Weinöl ſogleich in ſauren ſchwefelſauren Kohlenwaſſerſtoff, und die Auflöſung reagirt dann ſauer. Mehrere ältere Erfahrungen ſcheinen es jedoch wahrſcheinlich zu machen, daß in die Miſchung des mit Schwefelſäure bereiteten Aethers wirklich etwas Schwefel eingeht; denn über den reinſten Aether abdeſtillirte rauchende Salpeterſäure hinterläßt einen Rückſtand, der deutliche Spuren von Schwefelſ. zeigt. Noch gibt Hanock (Edingb. phil. Jour. 1830. July p. 50) als Prüfungsmittel für die Reinheit des Aethers an, daß ſich derſelbe mit dem reinen deſtillirten

Lorbeeröl ganz klar vermiſchen müſſe, daß aber, wenn dem Aether nur wenig Waſſer oder Alkohol beigemiſcht ſei, eine trübe Miſchung beider Stoffe entſtehe. Der Aether ſcheint zwar ſchon im 13. und 15. Jahrhundert bekannt geweſen zu ſeyn; die erſte beſtimmte Vorſchrift zu ſeiner Bereitung gab Valerius Cordus 1544; allein erſt durch Frobenius wurde 1741 die Bereitungsweiſe deſſelben allgemeiner bekannt, und vorzüglich Fr. Hoffmann trug vieles zu ſeiner weitern Verbreitung bei.

Das Weinöl, welches ſich bei Bereitung des Aethers nach der erſten Methode bildet, wenn der Aether überdeſtillirt iſt (dasjenige Öl, welches den Aether gleich anfangs mit begleitet, ſcheint nach Liebig vom Fuſelöl des Alkohols herzuſtammen), und die Erhitzung fortgeſetzt wird, enthält noch ſchweflige Säure, Alkohol und Aether, welche durch Waſchen mit Waſſer daraus entfernt werden können. Dieſes Öl iſt, wie ſchon oben erwähnt wurde, eine neutrale Verbindung des Doppelkohlenwaſſerſtoffs mit Schwefelſäure, welches nach Entziehung des Waſſers mittelſt der Luftpumpe unter der Glocke neben einer Schale mit Vitriolöl zuerſt eine dunkelgrüne Farbe annimmt, der Luft aber ausgeſetzt nach einiger Zeit farblos erſcheint. Es wird mit dem Namen ſchweres Weinöl bezeichnet, zum Unterſchied von einem andern daraus darzuſtellenden ſäurefreien Öl, dem leichten Weinöl, welches reiner condenſirter Doppelkohlenwaſſerſtoff iſt. Das ſchwere Weinöl hat einen eigenthümlichen, aromatiſchen, durchdringenden Geruch; ſein Geſchmack, anfangs kühlend, wird ſpäter der Pfeffermünze ähnlich; es iſt wenig löslich im Waſſer, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, spec. Gew. 1,133. Unter Waſſer zerfällt es nach einiger Zeit in leichtes Weinöl, welches ſich auf die Oberfläche begibt, und in ſauren ſchwefelſauren Kohlenwaſſerſtoff, welcher ſich auflöſt. Erhitzen beſchleunigt die Zerſetzung. Das ſchwere Weinöl ſetzt, mit Baſen behandelt, wie bei der Behandlung mit Waſſer, leichtes Weinöl ab, und bildet mit ihnen Salze. Wird das durch Erwärmen mit Waſſer aus dem ſchweren Weinöl getrennte leichte Öl mit dem Waſſer in eine Schale gegoſſen und dieſelbe an einen kühlen Ort geſtellt, ſo entſtehen bei kaltem Wetter binnen 24 Stunden kleine Kryſtalle mitten in dem Öl von gleicher Natur mit demſelben, die demnach feſten Kohlenwaſſerſtoff darſtellen. Derſelbe ſchmilzt bei einer Temperatur, die wenige Grade über den Siedpunkt des Waſſers geht, und verflüchtigt ſich in größerer Hitze ohne Rückſtand. Er iſt in Waſſer unauflöslich, löſt ſich aber in Alkohol und Aether. In der Rothglühhitze zerſetzt er ſich in Kohle und Kohlenwaſſerſtoff. Der flüſſige Kohlenwaſſerſtoff, das leichte Weinöl, von den Kryſtallen geſchieden, beſitzt eine blaßgelbe Farbe, iſt von etwas dickerer Conſiſtenz, als Mandelöl, bleibt im Schatten undurchſichtig trübe, wird aber in der Stuben- und Sonnenwärme durchſichtig und klar, hat einen eigenthümlich aromatiſchen Geruch, welcher ſich beſonders bei Erhitzung oder beim Reiben zwiſchen den Fingern entwickelt, ſchmeckt anfangs ſüß, wie Mandelöl, der Nachgeſchmack ähnelt aber ſehr dem Geſchmack der Benzoeſäure und Bernſteinſäure. Es iſt leichter, als Waſſer, ſchwerer als Alkohol, in Waſſer und Alkohol nicht, aber in Aether

auflöslich; ätheriſche und fette Öle verbinden ſich leicht damit. Kauſtiſche Alkalien bilden damit Seife. Es ſiedet und deſtillirt bei + 224 R., macht auf Papier Fettflecken, und verdichtet ſich bei Erkältung, ohne ſeine Durchſichtigkeit zu verlieren; bei —20 R. hat es die Conſiſtenz eines ſtarken Terpenthins, bei —28° R. iſt es ſtarr. Vollkommen von Waſſer befreit leitet es die Electrizität nicht, mit Waſſer gemengt wird es leitend. Es kommt den fetten Ölen in ſeinen Eigenſchaften ſehr nähe, unterſcheidet ſich aber von ihnen, daß es an der Luft nicht ranzig wird. Bei der Analyſe mit Kupferoryd geben die kryſtalliſirte Subſtanz und das flüſſige Öl ſehr nahe dieſelben Reſultate, und zwar Kohlenſtoff und Waſſerſtoff in demſelben Verhältniſſe, wie beim ölbildenden Gaſe. Der ölartig flüſſige und der kryſtalliſirte Kohlenwaſſerſtoff ſind alſo unter ſich iſomeriſch mit dem gasförmigen Kohlenwaſſerſtoff. Der neutrale ſchwefelſ. Kohlenwaſſerſtoff, das ſchwere Weinöl iſt aus 55,02 Schwefelſ., 33,05 Kohlenſtoff, 5,49 Waſſerſtoff und 6,11 präeriſtirendem Waſſer zuſammengeſetzt.

Phosphorhaltiger Aether (Aether phosphoratus) iſt eine Auflöſung des Phosphors in Aether, die als Arzneimittel angewendet wird. Der Phosphor löſt ſich aber nur dann in Aether auf, wenn er vorher fein zertheilt mit waſſerfreiem über Chlorcalcium rektifizirtem Aether in Berührung geſetzt wird. Fein zertheilter Phosphor iſt dadurch zu erhalten, daß man etwa 1 Drachme deſſelben in einem 3 Unzen Waſſer zu halten fähigen Arzneiglas durch behutſames Eintauchen in ein Gefäß mit ſiedendem Waſſer zum Fließen bringt, und nun beide Flüſſigkeiten mit einander ſchüttelt bis zum Erſtarren des Phosphors. Von dieſem durch Abſpühlen mit Alkohol von allem anhängendem Waſſer befreiten und ſchnell zwiſchen Fließpapier getrockneten Phosphorpulver werden 4 Gran mit einer Unze Aether in einem verſchloſſenen Glaſe übergoſſen an einen kühlen Ort geſtellt und öfters damit geſchüttelt. Nach einigen Tagen gießt man die Löſung in kleine Gläschen, die bis oben heran anzufüllen ſind, verſchließt dieſelben gut und hebt ſie an einem dunklen nicht zu kalten Ort auf. Erwärmung des Gemengs verhindert die Auflöſung des Phosphors und bewirkt Orydation deſſelben. Gewöhnlicher, nicht über Chlorcalcium rektifizirter Aether löſt nur ſchwierig Phosphor auf, die Unze kaum 2 Gran, da gegentheils 1 Unze des ganz waſſer- und alkoholfreien Aethers 5 Gran Phosphor auflöſen kann. Der phosphorhaltige Aether iſt farblos oder kaum merklich gelb gefärbt, leuchtet im Dunkeln, beſonders ſtark, wenn er auf Zucker getröpfelt, und dieſer in warmes Waſſer geworfen wird. Sein Geruch iſt dem des Aethers gleich, jedoch mit dem der phosphorigen Säure gemiſcht. Beim Vermiſchen mit Waſſer läßt er Phosphor ausſcheiden. Die Auflöſung hält ſich überhaupt nicht lange unverändert, indem der darin enthaltene Phosphor bald in Phosphorſäure übergeht. Der phosphorhaltige Aether darf deshalb nur auf kurze Zeit vorräthig bereitet werden.

Die Auflöſung von 1 Theil Aether in 3 Theilen Alkohol gibt ein ſehr beliebtes und allgemein bekanntes Arzneimittel, die ſogenannten Hofmänniſchen ſchmerzſtillenden Tropfen, den Schwefelätheralkohol (Liquor anodynus mineralis Hoffmanni. Spiritus sulphurico-aethereus).

Von der vorzüglichſten Güte wird es erhalten, wenn die Miſchung aus 1 Theil gewöhnlichen für ſich rectifizirten Schwefeläthers mit 3 Theilen Alkohol von 0,835 ſp. G. aus einer Retorte mit anlutirter Vorlage bis auf den 16. Theil des Ganzen betragenden Rückſtand überdeſtillirt wird. Das Präparat iſt dann in Gläſern mit wohlpaſſenden Glasſtöpſeln an einem kühlen Ort aufzubewahren. Der Schwefelätheralkohol kann aber auch dadurch bereitet werden, daß man der Miſchung zur Aetherbereitung noch 3 Theile Alkohol zuſetzt, alſo 1 Theil Vitriolöl mit 4 Th. Alkohol vermiſcht, und der Deſtillation ſo lange unterwirft, als ſich im Halſe der Retorte ätherhaltige Streifen zeigen, dieſelbe aber ſogleich beendigt, wenn der ſchweflige Geruch bemerkt wird. Der Rückſtand läßt ſich noch öfters auf Schwefelätheralkohol benutzen, wenn man ihm wieder die Hälfte Alkohol zuſetzt, und wie vorhin verfährt. Sämmtliches Deſtillat iſt dann mit etwas kohlenſaurem Kali oder Kalkmilch zur Entfernung der gewöhnlich anhängenden Säure zu ſchütteln und dann über den 30ten Theil Bittererde bis auf einen geringen Rückſtand zu rektifiziren. Die Deſtillation läßt ſich auch ſehr gut in einer Deſtillirblaſe vornehmen; der Hut der Blaſe muß aber, damit ihn die Dämpfe nicht etwa abwerfen, was zuweilen geſchieht, mit einem Gewicht beſchwert werden. Es findet bei dieſer Deſtillation derſelbe Vorgang ſtatt, wie bei der Bereitung des Aethers, nur daß der gebildete Aether von dem zuerſt übergegangenen Alkohol ſogleich aufgelöſt wird und daher nicht eine abgeſonderte Schicht in der Vorlage darſtellt. Die nachfolgende Behandlung mit Kali und Rektifikation hat den Zweck, das noch bei dem Präparat befindliche Waſſer abzuſcheiden. Der Schwefelätherweingeiſt beſitzt ein ſp. G. von 0,825 bis 0,830, hat einen ſtarken angenehmen ätherartigen Geruch, einen anfangs kühlenden, alsdann feuerigen, eignen gewürzhaften Geſchmack, iſt flüchtiger als Alkohol, röthet Lakmus nicht und hinterläßt beim Verdampfen keinen Rückſtand. Mit zwei oder mehreren Theilen Waſſer iſt er ohne Zerſetzung miſchbar; wird er aber in einem Glas mit der gleichen Menge Waſſer geſchüttelt, ſo entſtehen 2 Schichten, wovon die obere aus ⅞ des Aethers mit wenig Alkohol und Waſſer beſteht, die untere Schicht aber den Alkohol mit nur wenig Aether enthält. Durch Schütteln des Schwefelätheralkohols mit einer concentrirten Auflöſung des eſſigſauren Kalis in Waſſer ſcheidet ſich der Aether völlig, auf dem Gemiſch ſchwimmend, aus. Beide Schichten ſind leicht durch eine mitten zwiſchen ihnen hindurchgehende häutchenähnliche Fläche zu unterſcheiden.

Ein gehörig bereiteter Schwefelätheralkohol darf nicht ſchweflig riechen, kohlenſaures Kali nicht feucht machen und muß, mit gleichen Theilen Liq. kali acetici geſchüttelt, den 4ten Theil ſeines Volumens Aether aus ſich abſondern, der auf der Flüſſigkeit ſchwimmt.

Alcohol. Weingeiſt.

Der Alkohol wird blos im Proceſſe der geiſtigen oder Weingährung gebildet, die durch eine Zerſetzung, welche der Zucker in Berührung mit Ferment

und Waſſer bei einer gewiſſen Temperatur erfährt. Der Zucker, welcher aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſteht, zerfällt hiebei in zwei neue Produkte, den Alkohol und die Kohlenſäure, von denen der Alkohol in inniger Verbindung mit dem Ganzen der gegohrnen Maſſe beharrt, die Kohlenſäure aber größtentheils gasförmig entweicht. Eine Auflöſung von ganz reinem Zucker in Waſſer geht nie in die geiſtige Gährung über, ſondern ſchimmelt und zerſetzt ſich zu einem unſchmackhaften Schleime; es iſt alſo die Einwirkung des Ferments durchaus erforderlich, wenn Gährung erfolgen ſoll. Ferner iſt zu derſelben erforderlich, daß der Zucker in einer gewiſſen Menge Waſſer aufgelöſt ſey; denn bei zu wenig Waſſer, d. h. bei einer concentrirten Zuckerauflöſung, tritt entweder keine Gährung ein, oder ſie hört bald auf, da der ſich bildende Alkohol vermöge ſeiner Concentrirung die Gährungskraft des Ferments aufhebt, noch ehe aller Zucker zerſetzt iſt; aber auch zu ſehr verdünnte Zuckerauflöſung geht eher in eine andere, als in die geiſtige Gährung über. Es iſt endlich zur Entwicklung und zum Fortgang der Gährung eine angemeſſene Temperatur erforderlich, die nicht unter + 8° und nicht über + 24° R. gehen darf; am günſtigſten ſcheint der Weingährung eine Temperatur von + 15° bis + 20° zu ſeyn. Übrigens geht auch die Gährung um ſo regelmäßiger vor ſich, je weniger die Temperatur an dem Orte, wo ſich die gährende Flüſſigkeit befindet, wechſelt; nur dieſem Umſtande kann man es zuſchreiben, daß der Wein in einigen Kellern beſſer, als in den andern werden ſoll. Große Maſſen gähren beſſer und vollſtändiger, als kleine, wahrſcheinlich wegen der beträchtlichern Temperaturerhöhung, die durch die Gährung in der größern Maſſe entſteht, und welche durch die umgebende kältere Atmoſphäre nicht ſo ſchnell entzogen werden kann; einige Tropfen Moſt, die in einem Glaſe ſtehen bleiben, gehen nicht in die geiſtige Gährung über. Das vorzüglichſte Ferment ſind die Hefen, welche ſich aus gährendem Moſte, oder in noch größerer Menge aus gährendem Biere ausſcheiden. Durch Auswaſchen mit kaltem Waſſer, Auspreſſen und Trocknen der Hefen wird das Ferment, auch Gährungsſtoff genannt, möglichſt rein dargeſtellt. In dieſem Zuſtande zeigt es weder ſaure noch alkaliſche Eigenſchaften, iſt geſchmacklos, in Waſſer, ſo wie in Alkohol unauflöslich. In den friſchen Hefen bildet das Ferment mit Waſſer ein Hydrat, d. i. eine gelblichweiße, klebrige, mehlartige, unter dem Mikroscop aus kleinen durchſichtigen Kügelchen ſich darſtellende Maſſe. Durch Kochen mit Waſſer, desgleichen durch Behandlung mit Alkohol durch ſtarke Säuren, ſelbſt durch concentr. Eſſigſäure wird die gährungsfähige Wirkung des Ferments vernichtet; dagegen ſchwache Säuren, z. B. Kohlenſ. verdünnte Pflanzenſ. dieſelbe verſtärken. Im feuchten Zuſtande fault das Ferment, gleich andern thieriſchen Stoffen.

Zur geiſtigen Gährung ſind nun außer der reinen Zuckerauflöſung auch alle ſolche Flüſſigkeiten geſchickt, welche nebſt Zucker Ferment oder einen ſolchen Stoff enthalten, der bei Luftzutritt in denſelben überzugehen fähig iſt. Dieß iſt der Fall bei allen ſüßen Pflanzenſäften, z. B. des Saftes der Trauben der Johannisbeeren, der Äpfel, der Birnen ꝛc. Aber auch die Aufgüſſe der

ſtärkmehlhaltigen Pflanzenſtoffe und die Abſüde der Getreidearten gehen in die geiſtige Gährung über, in ſo fern ſie neben dem Stärkmehl auch Kleber oder einen dieſem ähnlichen Stoff enthalten, welcher zuerſt das Stärkmehl in Zucker verwandelt. Der Zutritt der atmoſphäriſchen Luft iſt zu der mit Ferment verſetzten Zuckerauflöſung, um in die Gährung überzugehen, nicht nöthig, dagegen aber der Saft der Trauben und anderer ſüßen Pflanzenſäfte nur bei Zutritt der Luft in die geiſtige Gährung überzugehen vermögen. Der in einer von Sauerſtoff gänzlich freien Atmoſphäre ausgepreßte Traubenſaft bleibt in einer Glasglocke voll Waſſerſtoffgas über Queckſilber unverändert, ſo bald aber eine kleine Menge atmoſphäriſche Luft eingelaſſen wird, tritt die Gährung in der ganzen Menge Traubenſaft ein. Die Pflanzenſäfte enthalten noch nicht völlig ausgebildetes Ferment, aber einen dem Ferment ſehr ähnlichen (kleberartigen) Stoff, der durch Aufnahme von wenig Sauerſtoff in Ferment übergeht, und nun zur Erregung der Gährung geſchickt wird. So wie nun dieſe Umwandlung des kleberartigen Stoffs in Ferment erfolgt iſt, geht die Gährung, ohne daß weiter Luftzutritt nöthig iſt, bis zu Ende fort, und während derſelben ſcheidet ſich das jetzt unauflöslich gewordene Ferment als Hefe ab. Statt der atmoſphäriſchen Luft kann auch das kohlenſaure Gas die Gährung einleiten, von welcher Gasart die gährende Flüſſigkeit ihr gleiches Volumen verſchluckt. Wahrſcheinlich gibt in dieſem Falle die Kohlenſäure Sauerſtoff an das ſich bildende Ferment ab, und wird zu Kohlenoxydgas reduzirt. Soll die Gährung gehörig ausfallen, ſo muß die Menge des Ferments zu der des Zuckers in einem angemeſſenen Verhältniß ſtehen; bei überſchüſſigem Zucker bleibt ein Theil deſſelben unzerſetzt, bei zu viel Ferment diſponirt dieſes die gegohrne Flüſſigkeit zur Eſſig- oder fauligen Gährung, wenn die Flüſſigkeit nicht zur rechten Zeit vom Ferment getrennt wird. Das Ferment löſt ſich in der zuckrigen Flüſſigkeit nicht eigentlich auf, ſondern leitet die Gährung blos durch ſeine Berührung als feſter Stoff ein. Die geiſtige Gährung erſcheint als ein galvaniſchelektriſcher Proceß eigener Art, in welchem das Ferment, in dem der Stickſtoff vorwaltet, mit dem Zucker, in welchem der Kohlenſtoff vorwaltet, in Gegenſatz tritt, ſo daß der Zucker in einen Stoff (Alkohol) zerfällt, in welchem der Waſſerſtoff, und in einen andern (Kohlenſäure), in welchem der Sauerſtoff die Oberhand hat. Doch ſcheint das Ferment ſelbſt durch den Gährungsproceß wenig oder keine Veränderung zu erfahren.

Die Erſcheinungen, welche die geiſtige Gährung begleiten, ſind folgende: Die gährende Flüſſigkeit geräth in eine innere Bewegung, die auch bei großen Maſſen durchs Ohr wahrgenommen wird; ſie wird, wenn ſie auch früher noch ſo klar war, trübe, undurchſichtig, indem ſich ein Theil des aufgelöſten Ferments in ſtarrer Form abſcheidet; ſie verändert die Farbe und nimmt an Temperatur zu. Es entwickeln ſich viele Luftblaſen, die, ſich an das Ferment hängend, allmählig in größere Bläschen zuſammenfließen und in der gährenden Flüſſigkeit eine regelloſe Bewegung hervorbringen, indem die genannten Theilchen, von den anhängenden Gasbläschen getragen, bald auf der Ober-

fläche der Flüſſigkeit ſchwimmen, bald darauf aber, nachdem die Gasbläschen in die Atmoſphäre entwichen ſind, ihrem ſpecifiſchen Gewicht folgend, ſich wieder zu Boden ſenken. Von dieſer Gasentwicklung rührt auch das Ziſchen und Schäumen der gährenden Maſſe her, deren Temperatur oft bis auf + 25° R. dabei ſteigt. Das entwickelte Gas iſt kohlenſaures Gas, enthält aber etwas Alkohol aufgelöſt. Die emporgehobenen ſtarren Theile bilden, wenn ſie in großer Menge vorhanden ſind, auf der gährenden Flüſſigkeit eine ſchwimmende Kruſte, welche häufig von dem ſich entbindenden kohlenſ. Gas durchbrochen wird. Da zuckerige Flüſſigkeiten ſchon an und für ſich mehr oder weniger zähflüſſig ſind, und es durch zugleich mit aufgelöſten Schleim, Gummi, Stärke ꝛc. noch mehr werden, ſo werden ſie von der entweichenden Kohlenſäure auf der Oberfläche zu Blaſen ausgedehnt, welche nicht ſelten als Schaum die Mündungen der Gefäße überſteigen, und einen großen Theil des unauflöslichen Ferments mit ſich führen. Dieſe Erſcheinungen nehmen durch eine gewiſſe Zeit zu, erreichen den höchſten Grad; dann nehmen ſie allmählig ab; der Schaum, der die Gasblaſen verloren hat, ſenkt ſich mit den ausgeſchiedenen feſten Theilen zu Boden, bildet die Hefe, und die Flüſſigkeit wird wieder klar, oft klärer, als ſie vor der Gährung war. Der ſüße zuckerartige Geſchmack iſt jetzt verſchwunden; dagegen hat die Flüſſigkeit einen angenehmen ſpirituöſen Geſchmack, einen eigenen geiſtigen Geruch und berauſchende Eigenſchaften erhalten. Der gegohrne Traubenſaft gibt nun den eigentlichen Wein, der Saft der Aepfel den Aepfelwein (Cider), der Honig den Meth ꝛc., welche gegohrne Flüſſigkeiten zwar in ihren Eigenſchaften vielſeitig verſchieden ſind, jedoch alle darin miteinander übereinkommen, daß ſie einen gemeinſchaftlichen Beſtandtheil, den Alkohol, enthalten, der ihnen die berauſchende Beſchaffenheit ertheilt. Der Alkoholgehalt iſt in den gegohrnen Flüſſigkeiten um ſo größer, je mehr der Zuckergehalt vor der Gährung in ihnen betrug. Wenn die gegohrnen Flüſſigkeiten unverändert bleiben ſollen, ſo müſſen ſie nach vollendeter Gährung von den Hefen abgezogen werden, da ſie ſonſt durch fernere Einwirkung derſelben in die ſaure Gährung übergeführt werden würden.

Bei jeder geiſtigen Gährung finden die vor angeführten Erſcheinungen mehr oder weniger ſtatt. Am deutlichſten läßt ſich dieſe Gährung beobachten, wenn man 5 Theile Zucker in 20 Th. Waſſer auflöſt, 1 Theil friſches Ferment (Hefen) hinzuſetzt und das Gemenge bei 15—20° R. ſich ſelbſt überläßt. Nach beendigter Gährung iſt der Zucker gänzlich in 48,80 Kohlenſäure und 51,20 Alkohol verwandelt worden. Ganz klare Zuckerauflöſungen gähren jedoch langſam, weil das Ferment ſich bald zu Boden ſetzt; vermengt man dieſes aber zuvor mit gepulverter Holzkohle, ſo erhält es ſich in der Flüſſigkeit ſtets ſchwimmend, und die Gährung geht ununterbrochen von ſtatten (Döberlin Schw. J. LXIII S. 475). Zuweilen wird die Gährung dadurch unterbrochen, daß, vorzüglich bei dicklichen Flüſſigkeiten, dieſe leicht überſchäumen, wo durch den Schaum das Ferment mit fortgeht. Durch gutes Durchſchütteln der Flüſſigkeit kann ſie aber wieder belebt werden, weil dadurch die ſchon abgelagerte Hefe mit den Zuckertheilen in neue Berührung kommt. Metallene

Gefäße äußern auf den Fortgang, ſo wie auf die Erregung der Gährung einen merkwürdigen Einfluß. Boucharlat (Journ. d. Pharmac. 1833 7. Bd. p. 457) fand, daß zwar die Gährung eines Gemengs von Zucker, Waſſer und Hefen in bleiernen Gefäßen begann, aber bald aufhörte; in eiſernen einen langſamen und unregelmäßigen Gang hatte, in kupfernen oder meſſingenen aber ſelbſt nach mehrtägiger Berührung ſich nicht der geringſte Anſchein von Weingährung bemerkbar machte. Mit großen Maſſen trat zwar die Gährung in kupfernen und meſſingenen Gefäßen ein, aber ſie hörte bald wieder auf. Dieſer Stillſtand konnte nicht der Aufnahme von Kupferſalzen zugeſchrieben werden; denn Kaliumeiſencyanür zeigte in der Flüſſigkeit keine Spur davon an. Die geiſtige Gährung wird gehindert oder aufgehoben durch die Entfernung der zur Gährung gehörenden Bedingungen, folglich durch gänzliche Abſchließung des Luftzutritts (bei Fruchtſäften), durch Froſtkälte, durch Siedhitze, dann vorzüglich durch Wirkung auf das Ferment, indem man dieſes entweder entfernt oder ſo verändert, daß es ſein Gährung erregendes Vermögen verliert. Dahin gehört das Kochen des Moſtes, der Zuſatz von Schwefelſäure oder ſchwefliger Säure, von welcher ſchon einige Blaſen, die man in Moſt ſtreichen läßt, hinreichen, deſſen Gährung zu verhüten, oder das bekannte Mittel, das Schwefeln oder Einſchlaggeben, welches gleichfalls auf der ſchwefligen S. gegründet iſt. Das entſtandene ſchwefligſ. Gas verdrängt die atmoſphäriſche Luft aus den Fäſſern, verbindet ſich allmählig mit der Flüſſigkeit und tödtet ihr Ferment entweder zum Theil oder ganz. Ausdünſtung des Chlorkalks, ſo wie $\frac{1}{720}$ ſeines Gewichts, in Traubenmoſt gerührt, verhindert deſſen Gährung; am meiſten gährungsvernichtend zeigt ſich aber Aetzſublimat und arſenige Säure. Schwefelblumen bewieſen ſich gleichfalls als gährungshemmend und das ätheriſche Öl des gelben Senfs hindert nicht allein die Gährung des Traubenmoſtes, ſondern hemmt auch die bereits angefangene.

Aus allen Flüſſigkeiten, welche die geiſtige Gährung überſtanden haben, aber noch nicht in die ſaure übergegangen ſind, läßt ſich durch Deſtillation eine klare, farbenloſe, tropfbare Flüſſigkeit abſcheiden, welche man Weingeiſt oder Alkohol nennt, die aber noch mit andern flüchtigen Stoffen, vorzüglich mit viel Waſſer verbunden iſt, und erſt durch öfteres Abziehen reiner und waſſerfreier dargeſtellt werden muß. Die mancherlei alkoholhaltigen Deſtillate, welche aus ſolchen geiſtigen Flüſſigkeiten darzuſtellen ſind, führen den gemeinſchaftlichen Namen Branntwein, mit dem Beinamen derjenigen Subſtanz, aus welcher ſie deſtillirt wurden. So heißt z. B. der aus Wein deſtillirte Weinbranntwein, der aus Getreide dargeſtellte Getreidbranntwein ꝛc. In den Weinländern bedient man ſich zur Darſtellung des Branntweins der Weinhefe von gutem Weine, ſo wie der in Gährung verſetzten Weintreſtern. Die Weinhefe wird nicht ſelbſt hiezu verwendet, ſondern der noch in Menge mit ihr vermengte Wein, da niemals der ganze Wein klar von der Hefe abgelaſſen werden kann. Dieſes Gemenge wird ohne weiteres der Deſtillation übergeben, die jedoch mit Vorſicht geleitet werden muß, um das Brandigwerden der Hefentheile zu ver-

hüten. Um aus den Weintreſtern Branntwein (Franzbranntwein) darzuſtellen, werden die Weintreſtern nicht zu ſcharf ausgepreßt, dann in die geiſtige Gährung verſetzt, und ſogleich nach deren Vollendung mit der nöthigen Menge Waſſer auf die Blaſe gebracht. Der Obſtbranntwein, vorzüglich von Zwetſchgen und Kirſchen, welche zu dem Zwecke zerſtampft werden, kann, wenn das Obſt ſehr reif und zuckerreich iſt, an Reinheit und Annehmlichkeit des Geſchmacks dem Wein- oder Franzbranntwein gleich kommen, an Stärke ihn ſogar übertreffen. Der Arak iſt ein aus Reis mit einem Zuſatz vom Saft oder des klargeſtoßenen Kerns der Kokusnüſſe bereiteter Alkohol. Die Taffia oder der feine Rum wird durch Deſtillation aus dem gegohrenen Saft des friſch zerquetſchten Zuckerrohrs mit ſammt der Schale bereitet, der gewöhnliche Rum aber aus der gegohrnen Auflöſung von ſchwarzem Syrup deſtillirt. Der meiſte Branntwein wird in Deutſchland aus dem Getreide und den Kartoffeln bereitet. Vorzugsweiſe dient hiezu unter den Getreidarten der Rocken (Korn), der den meiſten Alkohol liefert. Dieſer bekommt gewöhnlich noch einen Zuſatz von Malz, das den Vortheil gewährt, die Umbildung des Stärkmehls in Zucker und dann in Alkohol zu befördern. Das Malzen beſteht darin, daß das Getreide (gewöhnlich Gerſte) durch Befeuchtung mit Waſſer zuerſt in eine anfangende Keimung verſetzt, und dieſe dann durch Austrocknung gehemmt wird. Die friſche Gerſte beſteht blos aus Kleber, Stärkmehl, etwas Schleim und ſehr wenig Schleimzucker. Durch das Malzen hat die Gerſte einige Veränderungen erlitten, wie das weißere, leichter zerreibliche Korn und der ſüßere Geſchmack lehren. Ein kleiner Theil Stärke iſt dabei in Zucker verwandelt, der Kleber aber zum Theil als Keim ausgeſchieden, zum Theil aber in ſeiner Miſchung verändert und in eine eigenthümliche Subſtanz (Diastace genannt) verwandelt worden, welcher die Eigenſchaft zukommt, den innern auflöslichen Theil des Stärkmehls bei längerer Einwirkung ganz in Gummi und Zucker zu verwandeln (S. Amylum). Das geſchrotene Korn wird nun mit einem Zuſatz von Malz, oder auch ohne dieſen, in dem Maiſchbottich anfangs nur mit laulichem, dann allmählig mit wärmerem Waſſer übergoſſen, wobei der Arbeiter mit den Fingern des hineingeſteckten entblößten Arms alle entſtehenden Klümpchen zu zerdrücken hat. Dann wird zur völligen Erweichung nach und nach heißes W. hinzugegoſſen und mit hölzernem Rührzeug eingemengt; darauf wieder laues, ſo daß die nöthige Quantität der Flüſſigkeit und durch Abkühlung eine Temperatur von 30° bis 40° R. erreicht wird. Jetzt iſt die nöthige Quantität Hefe (am kräftigſten wirkt Oberhefe von Braunbier) etwa $\frac{1}{11}$ zuzuſetzen, wo dann die Gährung in dem Gemenge eintritt. Bei warmer Witterung dauert dieſelbe nur 12—24 Stunden, in kühler jedoch mehrere Tage. Man muß die Vollendung der Gährung ganz abwarten, ehe man das Gut in die Blaſe bringt, und durch Verſchließung des Maiſchbottichs mit einem Deckel und Stellung deſſelben an einen kühlen Ort den Übergang in die ſaure Gährung verhüten. Die Beendigung der Gährung läßt ſich daran erkennen, daß die Maiſche zu ſchäumen aufhört, und die obenſtehende Flüſſigkeit ſich klärt. Damit die Maiſche nicht

in der Blaſe anbrenne, wird der Helm nicht ſogleich aufgeſetzt, ſondern die Maiſche bis nahe zum Kochen mit einem hölzernen Spatel umgerührt, dann aber der Blaſenhut ſchnell aufgeſetzt, die Fugen gehörig verklebt, und die Deſtillation bei zweckmäßiger Regierung des Feuers begonnen. Die Deſtillation iſt zu beendigen, wenn ſich die übergehende Flüſſigkeit nicht mehr mittelſt eines brennenden Spahns entzünden läßt; was ſpäter folgt, iſt ein unſchmackhaftes W. Das Deſtillat, Lutter genannt, iſt noch ſehr wäſſerig, trüb und von unangenehmem Geſchmack. Eine 2te Deſtillation deſſelben (zu Wein machen genannt) liefert nun den Branntwein, der farblos iſt und mehr Alkohol enthält. Man nimmt zuweilen bei dieſer 2ten Deſtillation die zuerſt übergehenden Portionen (Vorlauf), die geiſtiger, als die nachfolgenden ſind, beſonders weg, und deſtillirt dann das noch folgende bis zur Wäſſerigkeit zu gemeinem Branntwein.

Die Kartoffeln, welche zur Branntweinerzeugung dienen ſollen, ſind vorher am beſten im Waſſerdunſte zu kochen, dann mit Zuſatz des 12. Theils an Malz nebſt der nöthigen Menge Waſſer derſelben weitern Behandlung, wie das Korn zu unterwerfen.

Beim Einmaiſchen des Getreidſchrotes, ſo wie der Kartoffeln, wirkt, durch die höhere Temperatur begünſtigt, der Kleber auf das Stärkmehl, dieſes in Zucker verwandelnd, der nun durch den Gährungsſtoff in Alkohol umgeändert wird. Der Zuſatz von Malz zum Getreide iſt nicht nothwendig, da die geiſtige Gährung auch im bloßen Getreideſchrot eintritt; er gewährt jedoch den Vortheil, daß die im Malz enthaltene Diastace die Verwandlung des Stärkmehls in Zucker vollſtändiger bewirkt. Dagegen iſt der Zuſatz des Malzes oder doch wenigſtens des Getreidſchrotes bei den Kartoffeln durchaus erforderlich, da den Kartoffeln der Kleber mangelt und das Stärkmehl derſelben ſonſt nicht in Zucker übergehen würde. Nach Dubrunfaut (Schw. Jour. 34. 459) erhält man 0,32 mehr Branntwein, wenn man zum Einmaiſchen des Kornſchrotes ſehr hartes, viel kohlenſaure Kalkerde enthaltendes Waſſer nimmt, als wenn man dazu weiches, reines Waſſer verwendet. Nach ihm liegt der Grund davon darin, daß der Kalk die während der Gährung gebildete Eſſigſäure ſogleich neutraliſirt, und dadurch die Maſſe immer in dem für die geiſtige Gährung geeignetſten Zuſtande erhält.

Der aus den verſchiedenen Flüſſigkeiten, welche die geiſtige Gährung erlitten haben, abgezogene Branntwein, iſt noch bald mehr, bald weniger mit andern Stoffen, wie z. B. kleinen Mengen von Eſſigſäure, einem flüchtigen Öl ꝛc. verunreinigt, und jede Sorte charakteriſirt ſich durch einen eigenthümlichen Geruch und Geſchmack. Dieſer beſondere Geruch und Geſchmack kommt bei dem Kirſchgeiſt und im mindern Grade auch bei dem Zwetſchgenbranntwein von dem blauſäurehaltigen Öl aus den Kernen, bei dem Korn-, Erdäpfel- und Weinbranntwein von dem Fußelöl, von welchem vorzüglich der Korn- und Kartoffelbranntwein das meiſte und übelriechendſte enthält. Im Wein- und Franzbranntwein, der einen lieblichen rheinweinartigen Geruch und Geſchmack beſitzt, iſt am wenigſten Fuſelöl enthalten; auch ſelbſt der aus

reinem Wein abgezogene Branntwein enthält etwas davon, wenn die Deſtillation nicht ſehr ſorgfältig geleitet wurde. Der Getreidebranntwein enthält am meiſten Eſſigſäure und zuweilen vermöge derſelben etwas Kupfer aufgelöſt, jedoch nur ſo wenig, daß es der Geſundheit wohl nicht ſchädlich ſeyn kann. Der Kartoffelbranntwein hat gewöhnlich neben dem Fuſelgeruch noch den nach Kümmel, welchen die Branntweinbrenner zuſetzen, um jenen mehr zu verſtecken. Beim Ausgießen zeigt er ſich etwas zähflüſſiger, als Kornbranntwein, ſoll auch zuweilen nach und nach zu einer dicklichen zähflüſſigen Maſſe werden, wenn er tropfenweiſe aus dem Faſſe läuft und der Luft blos geſtellt bleibt; überhaupt darf der Kartoffelbranntwein nicht alt werden. Beide Sorten, der Korn- und Kartoffelbranntwein, werden auch öfters mit ſcharfen Pflanzenſtoffen, z. B. Pfeffer, Paradieskörnern u. m. a. verſetzt, um ihnen einen beißenden Geſchmack mitzutheilen, der die Geiſtloſigkeit erſetzen ſoll. Ein ſolcher Branntwein ſchmeckt dann anhaltend beißend, indem er zugleich eine auffallende Trockenheit im Munde verurſacht; auf der Haut, worunter aber nicht die abgehärteten Hände zu verſtehen ſind, eingerieben, bewirkt er ein merkliches Brennen. Der Kornbranntwein iſt eine helle, dünne, farbloſe (gewöhnlich aber etwas gelbliche), erwärmt entzündliche Flüſſigkeit, von eigenartigem ſtarkem mehr oder weniger fuſelartigem Geruch und bald vorübergehendem reizendbrennenden Geſchmack, gibt geſchüttelt viel, aber ſchnell zerplatzende Bläschen (perlt), bildet, wenn man ihn hoch herab in ein Glas gießt, durch angehäufte Bläschen, einen nicht gleich wieder verſchwindenden Zirkel, und ein wenig zugetröpfeltes Öl ſinkt nur langſam darin zu Boden. Der aus mulſtrigem oder muſſigem Korn gebrannte Branntwein hat einen noch weit unangenehmern Geruch und Geſchmack, als der mit Fuſelöl verunreinigte. Ein guter Branntwein muß wenigſtens ⅓ ſeines Gewichts Alkohol enthalten. Den Alkoholgehalt zeigt das ſpec. G. des Branntweins, der um ſo größer iſt, je geringer daſſelbe ausfällt, da der Alkohol ein geringeres ſp. Gew. beſitzt, als das Waſſer. Die ſogenannten Branntweinwagen zeigen den Alkoholgehalt eines Branntweins nach Procenten an; um aber ein genaues Reſultat zu bekommen, muß die zu prüfende Flüſſigkeit auf denſelben Temperaturgrad gebracht werden, bei welchem jene angefertigt wurden. Das Fuſelöl, welches die gewöhnlichen Branntweine ſtets begleitet, zeigt, je nach den verſchiedenen Stoffen, von denen es herſtammt, einige abweichende Eigenſchaften. Die Erzeugung dieſes Öls ſcheint nach Hensmann (Denkſchrift über die geiſtigen Flüſſigkeiten) mit der Säuerung in einem gewiſſen Verhältniſſe zu ſtehen; denn diejenigen Branntweine, welche am reichhaltigſten an Eſſig ſich zeigten, waren am ärmſten an Öl. Die Entſtehung des Fuſelöls ſcheint durch die Gährung bedingt zu ſeyn, da Alkohol und dieſe ölige Subſtanz in gewiſſen Beziehungen ſtehen; denn die gegohrne Flüſſigkeit gibt um ſo weniger Alkohol, je mehr ſich Öl erzeugt, und umgekehrt. Das Fuſelöl erhält man als eine gelblichweiße, oft grünliche, fettige Subſtanz auf den wollenen Tüchern, welche beim Abziehen der Getreidmaiſche in den in die Vorlage gehenden Trichter gelegt werden; es ſchwimmt auch oben auf, wenn man die Rück-

ſtände der Rectification von Branntwein mit Waſſer vermiſcht, und ſcheidet ſich als ein weißer Abſatz aus ſchwachem Branntwein in der Kälte ab. Durchs Filtriren mittelſt eines baumwollenen Dochts wird es waſſerhell, färbt ſich an der Luft nicht, hat einen Geruch, der, ohne ſtinkend zu ſeyn, doch das Nervenſyſtem unangenehm berührt, einigermaßen mit dem der Blauſäure verglichen werden kann und mit demjenigen übereinkommt, welchen der nicht rektifizirte Korn- oder Kartoffelbranntwein zeigt; einige Tropfen davon zu einer großen Menge reinen Alkohol gethan, machen ihn ganz fuſelig. Um dem gewöhnlichen Branntwein das Fuſelöl zu entziehen, ſind verſchiedene Wege vorgeſchlagen worden. Öfteres Rektifiziren des unreinen Branntweins und jedesmalige Verdünnung des Deſtillats von der neuen Deſtillation entfernt das Fuſelöl zwar größtentheils, indem es in dem Deſtillirgefäß zurückbleibt, doch ganz wird es nicht von dem Alkohol getrennt. Nach Hensmann gewährt das Aetznatrum einen ſehr guten Erfolg; es entfernt nicht nur das Öl, ſondern bindet auch die im Branntwein enthaltene Eſſigſäure. Auf 3 Pinten Branntwein nimmt man 2 Drachmen kohlenſ. Natrum, löſt dieſe in 1 ½ Pinten Waſſer auf und verſetzt es durch Zuſatz von etwas mehr, als ſein doppeltes Gewicht Aetzkalk im ätzenden Zuſtande. Dieſe Miſchung wird dem Branntwein zugeſetzt und nach 24 Stunden, während welcher Zeit das Ganze öfters umzuſchütteln iſt, zur Deſtillation geſchritten. Schütteln des Branntweins mit Mandelöl oder Abdeſtilliren deſſelben über ausgepreßten Mandeln entfernen ebenfalls das Fuſelöl. Im Winter ſcheidet ſich das Öl, da es in der Kälte nur wenig im Branntwein auflöslich iſt, größtentheils als Bodenſatz aus, und kann dann daraus entfernt werden. Ein ſchon längſt von verſchiedenen Liqueurfabrikanten angewandtes und neuerdings von Meurer (Pharm. Central-Bl. 1832. S. 794) empfohlenes Mittel zur Entfuſelung des Branntweins iſt die Milch, die man dem zuerſt in die Blaſe geſchütteten Branntwein zuſetzt, und dann den Spiritus abdeſtillirt. Zweckmäßig iſt es hiebei, in die Blaſe etwas Stroh einzulegen, damit nicht der gebildete Käſe ſich am Boden anlege und ein Anbrennen veranlaſſe. Andere Reinigungsmittel, wie z. B. Zuſatz von Schwefelſäure, Chlorkalk, manganſaures Kali ꝛc., zerſtören zwar immer einen Theil des im Branntwein enthaltenen Fuſelöls, theilen aber dem abzudeſtillirenden Alkohol, in welchem ſie ſich auflöſen, entweder einen andern Geruch und Geſchmack mit, oder erzeugen auch neue Subſtanzen, die mit dem Alkohol in Verbindung treten oder ihre Wirkung iſt nicht energiſch genug, um ſie mit Vortheil anwenden zu können. Es bleibt daher nach den Erfahrungen Chryſelius (Central-Blatt 1835. S. 826—830) die vegetabiliſche Kohle immer noch das beſte Mittel zur Entfuſelung des Branntweins und geht der thieriſchen Kohle in dieſer Eigenſchaft bedeutend vor. Die Lindenkohle, welche von jeher zur Reinigung des Branntweins als die beſte empfohlen worden, weil ſie im Angriff zart und weich iſt, eignet ſich allerdings vorzüglich zu dieſem Zweck; wenn aber inzwiſchen jede andere Pflanzenkohle (ihr Urſprung, d. h. die Holzart ſey, welche ſie wolle) nach Regeln ausgeglüht wird, ſo iſt der Unterſchied ſo gering, daß er nicht weiter

zu berückſichtigen iſt. Fein gepulverte Kohle behauptet einen großen Vorzug vor der gröblich zerſtoßenen; denn ſie reinigt ſchöner und ſchneller, und die Ausklärung geht beſſer von ſtatten. Es iſt nachtheilig, die Kohlen, welche zur Reinigung des Branntweins beſtimmt ſind, gar zu ſehr auszuglühen, z. B. 18 Pfund derſelben bis auf 1 Pfund verbrennen zu laſſen, wodurch nur denſelben eine uns unbekannte Kraft entzogen wird. Am zweckmäßigſten bleibt es von 18 Pfund $\frac{5}{6}$ Theile zu verbrennen, daß demnach 3 Pfund (bis höchſtens 3$\frac{2}{3}$ Pfund) übrig bleiben, welche dann ſogleich durch einen Dämpfer verlöſcht werden. Die Annahme, daß die Kohlen ſo lange zu glühen ſind, bis keine Flamme mehr erſcheint, erſcheint als unrichtig; denn ſo wie ſich keine Holzart der andern gleich iſt, ſo iſt dieß auch bei den Kohlen ſtets der Fall, und manche geben, wenn ſie zuſammengedrängt liegen, (wie es auch ſeyn muß) immer noch Flamme, wenn dieſelben ſchon längſt zur Reinigung reif und gut geweſen ſind. Vor dem Stoßen müſſen die Kohlen in einem Siebe ſo lange geſchwenkt werden, bis ſie von aller anhängenden Aſche frei ſind; denn dieſe theilt dem Branntwein einen unangenehmen beißenden Geſchmack mit. Das Anfeuchten der Kohlen beim Stoßen iſt zweckwidrig; denn je trockner ſie ſind, je beſſer iſt es. Weizenbranntwein reinigt ſich beſſer, als Kornbranntwein; um aber 1 Eimer Kartoffelbranntwein nur aus dem Gröbſten zu reinigen, bedarf es wenigſtens 10 Pfund Kohlenſtaub, und wenn dieſes gereinigte Getränk dann 2—3 Monate lagert, ſo iſt Reinigung vergebens geweſen. Gereinigter Getreidebranntwein bleibt Jahre lang unverändert.

Zur Entfuſelung des Getreid-Branntweins iſt $\frac{1}{32}$ Kohlenpulver gewöhnlich hinreichend; man ſetzt dieſes dem Branntwein auf dem Faſſe zu, ſchüttelt das Ganze gut um, und wenn eine Probe des Branntweins, zwiſchen den Fingern gerieben, keinen Fuſelgeruch mehr verbreitet, trennt man den Branntwein von dem Kohlenpulver durch einen Spitzbeutel und ſpült das auf demſelben zurückbleibende Pulver mit etwas Waſſer aus. Die Reinigung des Branntweins kann auch auf der Blaſe ſelbſt vorgenommen, und derſelbe über das Kohlenpulver abdeſtillirt werden; doch geht bei nicht vorſichtig geleiteter Deſtillation leicht wieder etwas Fuſelöl mit über.

Das jeder Branntweinſorte eigenthümliche Aroma ſoll ſich an dem mehremale rektifizirten Branntwein immer noch erkennen laſſen, wenn man ihn zwiſchen den Händen reibt oder mit ein wenig Vitriolſäure vermiſcht, oder mit vielem lauen Waſſer verdünnt. Göbel (Schweig. Journ. LXIII. S. 225) gründet auf die Eigenſchaft des Ätzkali, das Fuſelöl zu verſeifen, ſo daß es in dieſer Verbindung fixirt und daraus durch verdünnte Schwefelſ. wieder entbunden wird, ein Verfahren, um jede Branntweinſorte auf ihren Urſprung prüfen zu können. Man darf dazu einen Alkohol, der beim Vermiſchen mit Waſſer nicht den mindeſten Fuſelgeruch mehr wahrnehmen läßt, nur mit etwas in Waſſer gelöſten Aetzkali (auf 2—4 Loth Alkohol 3—6 Gran Aetzkali) ſchütteln, und ſodann bis auf 1—1$\frac{1}{2}$ Drachmen Rückſtand über einer Weingeiſtlampe in einem Schälchen langſam verdampfen, ſo wird dieſer Rückſtand mit 1 bis 1$\frac{1}{2}$ Drachmen verdünnter Schwefelſ. in einem Stöpſelgläs-

chen übergoſſen, beim Umſchütteln und Öffnen des Gläschens ſogleich den eigenthümlichen Geruch derjenigen Branntweinſorte, aus der er deſtillirt worden, deutlich bemerken laſſen. Bei Prüfung der gewöhnlichen Branntweinſorten iſt es hinreichend, 2—4 Loth derſelben mit 4—8 Gran Aetzkali zuſammen zu bringen, bis auf ¼ Loth Rückſtand zu verdunſten und ohne weiteres in der Schale mit verdünnter Schwefelſ. zu übergießen, worauf ſogleich der eigenthümliche Geruch zum Vorſchein kommt. Die verſchiedenen Fuſelgerüche laſſen ſich zur Vergleichung dadurch leicht vorräthig halten, daß man verſchiedene Branntweinſorten auf die angegebene Weiſe mit Aetzkali und Schwefelſ. behandelt, und in Stöpſelgläſern, mit dem Namen der Branntweinart bezeichnet, aufhebt. Beim jedesmaligen Öffnen des Stöpſels iſt der ſpezifiſche Geruch wahrzunehmen. Auf lange Zeit laſſen ſich jedoch dieſe Proben nicht aufheben; denn beim öftern Öffnen des Glaſes verändert ſich das verſeifte und durch Säuren wieder getrennte Öl und verliert ſeinen eigenthümlichen Geruch.

Die verſchiedenen, durch Deſtillation dargeſtellten alkoholhaltigen Flüſſigkeiten äußern auf den thieriſchen Körper nicht gleiche Wirkung. Vorzüglich iſt der mit Fuſelöl und wahrſcheinlich noch mit einem andern flüchtigen Stoff verunreinigte Kartoffelbranntwein der Geſundheit ſehr nachtheilig, indem er Schwindel, Schwäche der untern Extremitäten und Ohnmachten erregt. Arak wirkt weſentlich verſchieden von dem Rum, der aus dem braunen Zuckerſyrup deſtillirt wird. Der Arak hat einen ſo bedeutenden Zuſatz vom flüchtigen Öl der Kokosnüſſe, ſo wie der Rum von einem empyreumatiſch narkotiſchen, welches ſich wahrſcheinlich während der Deſtillation produzirt, daß erſterer eine ſehr lange Schlaf verſcheuchende, dem Kaffee ähnliche Wirkung hervorbringt, während der letztere ihn bald herbeiführt und durch ſein Narkotikum mehr dem Opium ähnliche Wirkungen zeigt. Die Taffia oder der feine Rum, welcher aus dem friſch zerquetſchten Zuckerrohr mit ſammt der Schale durch Gährung und Deſtillation dargeſtellt wird, unterſcheidet ſich weſentlich von der gemeinen, nach Deutſchland gebrachten Rumſorte. Guajac mit Taffia benimmt den Podagriſten die Schmerzen und iſt öfters ein wirkſames Mittel gegen die Gicht, wenn ſie chroniſch entzündlicher Natur iſt; Guajac, mit jener Rumſorte oder Alkohol aus Kornbranntwein bereitet, vermehrt ſie.

Aus einem guten käuflichen Branntwein, der wenigſtens ¼ Alkoholgehalt beſitzt, wird durch nochmalige Deſtillation der gewöhnliche Weingeiſt, verdünnter Alkohol (Spiritus vini rectificatus. Alcohol dilutum), dargeſtellt. Hat der zu dieſer Arbeit beſtimmte Branntwein noch einen Fuſelgeruch, ſo muß noch etwas Kohlenpulver bei der Deſtillation zugeſetzt, und ſolche ſo lange fortgeſetzt werden, als das Übergehende ſich noch am Licht entzünden läßt. Die Deſtillation wird ſehr beſchleunigt, wenn in die Blaſe ein Bündel von locker aufgerolltem Meſſingdrath oder Drehſpäne von Zinn zerlegt werden, welche Zuſätze wegen ihrer ſtarken wärmeleitenden Kraft machen, daß die in die Blaſe eindringende Wärme die ganze Flüſſigkeit ſchnell durchdringt. Der rektifizirte Weingeiſt muß ein ſpec. G. von 0,90—88 beſitzen, folglich in

100 Th. 63—68 Procent abſoluten Alkohol enthalten, ſich ohne Docht entzünden laſſen und ohne viel wäßrigen Rückſtand verbrennen.

Wird von dem rektifizirten Weingeiſt aus einer trocknen Deſtillirblaſe bei mäßigem Kohlenfeuer nochmals ¾ oder ſo viel abgezogen, daß das Deſtillat ein ſpec. Gew. von 0,830—0,840 bekommt, ſo hat man an dieſem den höchſt rektifizirten Weingeiſt, den Alkohol der Officinen (Spiritus vini rectificatissimus. Alcohol). Bei dieſer Deſtillation füllt man die Blaſe bis zu ⅔ mit dem rektifizirten Weingeiſt, und läßt das Deſtillat als einen dünnen Strahl in die Vorlage übergehen. So lange dieſes an Richters Aräometer noch 85 Proc. reinen Alkohol zeigt oder damit befeuchtete Baumwolle zu Aſche verbrennt, oder, über Schießpulver brennend, dieſes zu Ende des Verbrennens lebhaft entzündet und das Pulver nicht feucht oder unentzündet zurückläßt, geht der Alkohol von gehöriger Stärke über. Was jetzt ſpäter deſtillirt, iſt, ſo lange es ein ſpec. Gew. von 0,90 beſitzt, gewöhnlicher rektifizirter Weingeiſt, auf welchen dann ein ſehr gewäſſerter Weingeiſt folgt, welcher zu einer neuen Rektification verwandt werden kann. Die Darſtellung des rektifizirten Weingeiſts und des officinellen Alkohols aus dem Branntwein beruht darauf, daß der Alkohol flüchtiger iſt, als das Waſſer, d. h. daß er bei einer niedrigen Temperatur eher ſiedet, als jenes, daher bei der Deſtillation des Branntweins zuerſt übergeht. Indeſſen hat der Alkohol zum Waſſer eine ſo große Verwandtſchaft, und dieſes zieht ihn gegenſeitig ſo ſtark an, daß ſich ſeine Flüſſigkeit dadurch im hohen Grad vermindert, und ſein Siedpunkt höher hinaufgerückt wird. Deshalb geht jedesmal eine gewiſſe Menge Waſſer mit dem Alkohol verbunden über und zwar um ſo mehr, als der Gehalt deſſelben beim Rückſtand in der Blaſe ſich vermindert, bis endlich zuletzt bloßes Waſſer erſcheint; durch Deſtillation können nun dem höchſt rektifizirten Weingeiſt die übrigen Procente Waſſers nicht mehr entzogen werden, indem dieſe bei jeder neuen Deſtillation mit dem Alkohol verbunden übergehen. Dieſem höchſt rektifizirten Weingeiſt kann man aber durch Behandlung mit gut ausgetrocknetem kohlenſaurem Kali noch einen Antheil Waſſer entziehen, und der auf dieſe Weiſe verſtärkte Alkohol bekommt den Namen tartariſirter Weingeiſt (Spiritus vini tartarisatus). Auf jedes Pfund höchſt rektifizirten Weingeiſts, der in einem Glas, das verſtopft werden kann, enthalten iſt, ſchüttet man 4 Loth ausgeglühtes kohlenſaures Kali, ſchüttelt die Miſchung öfters durcheinander, wobei das Salz allmählig zu einer trüben Flüſſigkeit zerfließen, der Alkohol aber obenauf ſchwimmen wird, den man abgießt und mit einer friſchen Quantität kohlenſ. Kali in Berührung ſetzt. Dieſes Verfahren iſt nun ſo oft zu wiederholen, bis das Kali nicht mehr feucht wird, worauf man den Alkohol, da er etwas Kali aufgelöſt enthält, daher Curcumäpapier bräunt, aus einer Retorte oder trocknen Deſtillirblaſe bis auf ¼ Rückſtand für ſich abzieht. Der ſo entwäſſerte Alkohol enthält jetzt nur noch in 100 Th. 9—10 Procent Waſſer, und ſein ſpec. Gew. iſt auf 0,81 vermindert worden. Es läßt ſich jedoch auch dieſer letzte Antheil Waſſer aus dem Alkohol entfernen, wenn er über ſolche Subſtanzen, welche eine große Anziehung

zum Waſſer haben, deſtillirt wird, wozu ſich ganz trocknes ausgeglühtes kohlenſ. Kali oder geſchmolzenes Chlorcalcium vorzüglich eignet. Bei Anwendung des kohlenſ. Kalis wird eine Deſtillirblaſe damit bis auf ⅓ angefüllt, und ſogleich ſo viel höchſt rektifizirter Weingeiſt oder beſſer tartariſirter Weingeiſt hinzugegoſſen, als das Salz vollkommen zu verſchlucken im Stande iſt, wozu gewöhnlich auf 2 Th. kohlenſ. Kali ſchon 1 Th. tartariſirter Weinſtein hinreichend ſeyn wird. Das kohlenſaure Kali muß jedoch friſch ausgeglüht und noch heiß gepulvert worden ſeyn. Nachdem auf die Blaſe ein trockner Helm oder an die Retorte eine trockne Vorlage lutirt worden, iſt nach 24 Stunden zur Deſtillation zu ſchreiten, und zwar bei ſo gelindem Feuer, daß die Tropfen des übergehenden Alkohols nur alle 2 Secunden auf einander folgen. Sobald nun bei dieſer Arbeit die Tropfen bei gleichmäßiger Feuerung langſamer zu fallen anfangen, welches der Fall ſeyn wird, wenn die Hälfte des Alkohols übergegangen iſt, muß das Übergegangene in ein trocknes Glas gegoſſen und als vollkommen waſſerfreier oder abſoluter Alkohol (Alcohol absolutum) aufbewahrt werden. Was bei fernerer fortgeſetzter Erhitzung noch überdeſtillirt, iſt ſchwächerer Alkohol, und zuletzt geht reines Waſſer über. Das in der Blaſe befindliche, nicht zuſammengebackene, kohlenſaure Kali kann noch ſo lange zur Entwäſſerung von neuen Quantitäten Alkohol dienen, bis endlich der aufgegoſſene Alkohol nicht mehr eindringt. Durch neues Ausglühen und Pulvern wird es wieder zu dieſer Arbeit tauglich. Bei Entwäſſerung des Alkohols mittelſt Chlorcalciums muß letzteres zuvor durch Schmelzen in einem Tiegel von allem Waſſer befreit und ſogleich in einem erwärmten Mörſer zerrieben werden. Es wird dann in einer Blaſe mit ſo viel Alkohol übergoſſen, daß dieſer das Salz bedeckt, wozu gewöhnlich gleiche Gewichtstheile Alkohols erforderlich ſind. Bei gelindem Feuer wird nun ſo lange abdeſtillirt, als das Deſtillat in Richters Alkoholometer 100 Procent zeigt. Dieß iſt abſoluter Alkohol von 0,791 ſp. G.; durch ſtärkeres Feuer geht dann noch ſchwächerer Alkohol über, und zuletzt folgt reines Waſſer; dieſer Wechſel erfolgt zuletzt ſo ſchnell, daß kaum die Vorlage gewechſelt werden kann. Das rückſtändige Chlorcalcium enthält noch etwas Alkohol in inniger Miſchung, welcher ſich zeigt, wenn man daſſelbe glüht, um es wieder zu demſelben Zwecke zu benutzen, wobei der Alkohol mit Flamme verbrennt. Nicht ſelten hat der auf dieſe Weiſe dargeſtellte Alkohol einen fremdartigen Geruch angenommen, wo er dann nochmals über Kohlenpulver gereinigt werden muß. Es ſind zur Entwäſſerung des Alkohols noch verſchiedene andere Subſtanzen vorgeſchlagen worden, z. B. Kalkerde, eſſigſaurer Kalk, Glauberſalz, Thonerde, die jedoch ſämmtlich dem Chlorcalcium nachſtehen. Man hat gefunden, daß die aus verſchiedenen Subſtanzen gewonnenen Alkohole nicht dahin gebracht werden können, am Aräometer einen und denſelben Grad der Stärke zu zeigen, und beſonders den zu erreichen, welcher den abſoluten Alkohol conſtituirt. Nach Hensmann liegt der Grund hievon in dem Fuſelöl; iſt dieſes ganz von dem Alkohol getrennt, ſo kann jeder Spiritus zu einem gleichen höchſten Grade der Concentration gebracht werden. Merkwürdig ſind Weſtrumb's Verſuche

über dieſen Gegenſtand (ſ. Zuſätze zu ſeinem Handbuch der Apothekerkunſt 1815. S. 41. 42), indem es ihm nicht gelingen wollte, ſelbſt nach 10—15maliger Deſtillation über dieſes oder jenes Entwäſſerungsmittel abſoluten Alkohol darzuſtellen. Er fand ſogar, daß ſogenannter waſſerleerer Alkohol, über geglühtes Chlorcalcium abgezogen, immer waſſerreicher wurde und zuletzt den Geruch von Schwefelwaſſerſtoffgas (?) annahm. Nach Weſtrumb zeigen Richters und Trall's Aerometer den Alkoholgehalt weiniger Flüſſigkeiten nicht genau an. — Als den beſten empfiehlt er den von Deeves gefertigten, durch deſſen Hülfe ſich zeigte, daß völlig waſſerleerer Alkohol nicht darzuſtellen ſey. Der beſt entwäſſerte hält noch immer einige Procent Waſſer. Faſt alle Entwäſſerungsmittel bewirken eine eigenthümliche Veränderung des Alkohols, und ſelbſt das Chlorcalcium iſt nicht gänzlich davon ausgeſchloſſen. Der mittelſt Chlorcalcium entwäſſerte Alkohol gibt, wenn er mit Zuſatz von Silberſalpeter in einem tiefen Gefäße langſam bis zur Hälfte verbrannt und dann ausgelöſcht wird, einen reichlichen Niederſchlag von Hornſilber, ſo daß ſich während der Deſtillation etwas Chlornaphtha erzeugt hat, die dann beim Verbrennen Salzſäure erzeugt. Es ſcheint daher noch kein Mittel vorhanden zu ſeyn, abſoluten Alkohol ohne alle Beimiſchung zu erhalten. Sömmering machte die Erfahrung, daß Alkohol in den Gefäßen, welche mit thieriſcher Blaſe verbunden waren, mit der Zeit ſtärker wurde; waren ſie dagegen mit Kautſchuck verbunden, ſo verdunſtete der Alkohol. Es läßt ſich daher nach Sömmering wäſſeriger Alkohol verſtärken, wenn man ihn in Rinds- oder Schweinsblaſen füllt und dieſe an einem warmen trocknen Ort aufhängt. Man reinigt vorher die Blaſen zuerſt von allem anhängenden Fett und überzieht ſie mit einem dünnen Überzug von Hauſenblaſenlöſung. Eine Temperatur von 20—30° R. iſt hierzu die zweckmäßigſte; in feuchter und kalter Luft geht die Verdunſtung nicht nur nicht regelmäßig vor ſich, ſondern es tritt ſelbſt aus der Umgebung Feuchtigkeit in die Blaſe. Die Verdunſtung geht raſch von ſtatten, und zwar um ſo ſchneller, je wäſſeriger der Alkohol iſt; enthält er nur noch wenig Waſſer, ſo geht ſie dagegen langſam. So wie ſich an der Blaſe der Geruch des Alkohols ſtark bemerken läßt, hat er ſeine höchſte Stufe erhalten. Ein ſo verſtärkter Alkohol enthält aber noch 3 bis 4 Procent Waſſer, hat auch von der Blaſe eine gelbe Farbe angenommen, von welcher man ihn durch Rectifikation befreien kann.

Der reine Alkohol iſt eine waſſerhelle tropfbare Flüſſigkeit von 0,791 ſp. G., von weder ſaurer noch alkaliſcher Reaktion. Sein Geruch iſt durchdringend, angenehm geiſtig, ſein Geſchmack brennend; wird er in verdünntem Zuſtande getrunken, ſo berauſcht er. Die Elektrizität leitet er nicht; es erzeugt ſich aber durch fortgeſetzte Einwirkung der voltaiſchen Säule auf ihn eine ätherartige Flüſſigkeit. Bei einer Kälte von — 58° bleibt der Alkohol noch flüſſig; Hutten will ihn jedoch bei einer Temp. von — 63 zum Gefrieren gebracht haben, wobei er ſich in 3 Schichten getheilt haben ſoll, ohne daß er jedoch das Verfahren, dieſe Kälte hervorzubringen, näher bezeichnete. Buſſy brachte mittelſt der liquiden ſchwefligen Säure bei einer Kälte von

—54 Alkohol zum Erſtarren, bemerkte aber dabei keine dergleichen Abſonderungen. Aus einem ſehr mit Waſſer verdünnten Alkohol ſondert ſich in der Kälte ein Theil Waſſer als Eis ab. Das Licht bricht er ſtark und phosphoreſcirt beim Erwärmen im Dunkeln. Er ſiedet bei dem gewöhnlichen Druck der Atmoſphäre bei 64° R. und verwandelt ſich in einen farbloſen Dampf (Alkoholgas), welcher den 460fachen Raum des kochend heißen Alkohols einnimmt. Mit atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgas vermiſchter Alkoholdampf verpufft, mit einem flammenden Körper oder durch den electriſchen Funken entzündet, mit heftiger Exploſion, wobei er, wie das ölbildende Gas, ſein 3faches Volumen Sauerſtoffgas abſorbirt und ſein doppeltes Volumen Kohlenſäuregas und Waſſer gibt. Auch der tropfbarflüſſige Alkohol iſt ſehr brennbar, in einem offenen Gefäße fängt er bei Annäherung eines brennenden Körpers (weil er ſtets mit einer Atmoſphäre von Alkoholdunſt umgeben iſt) Feuer und verbrennt ziemlich raſch mit ſehr voluminöſer Flamme, ohne Rückſtand zu laſſen, mit Erzeugung von Kohlenſäure und Waſſer, welches letztere an Gewicht mehr, als der verbrannte Alkohol, beträgt. Er ſetzt beim Verbrennen nur dann ein wenig Ruß ab, wenn man ihn mit einer dicken gedämpften Flamme brennen läßt; nähert man aber dem brennenden Alkohol im Mittel der Flamme ein metallenes oder porcellanenes Geräth, ſo wird deſſen untere Fläche mit Kohle überzogen; dagegen findet ſich kein kohlenartiger Anflug, wenn man die Platte der Spitze nähert. Iſt der Alkohol etwas erwärmt, ſo läßt er ſich auch durch den elektriſchen Funken entzünden. Auf ein rothglühendes Eiſen gegoſſen, entzündet er ſich aber nicht. Da die Verbrennung des Alkohols in Sauerſtoffgas ausnehmend lebhaft erfolgt, ſo bedient man ſich dieſes Umſtandes, um einen der höchſten Hitzgrade hervorzubringen, indem die Alkoholflamme mit einem Strom von Sauerſtoffgas angefeuchtet wird. Der Alkohol verbindet ſich in jedem Verhältniſſe mit Waſſer; werden beide Flüſſigkeiten bei der mittlern Temperatur der Atmoſphäre mit einander vermiſcht, ſo tritt Temperaturerhöhung ein, dagegen beim Vermiſchen des Alkohols mit Eis der Thermometer bedeutend ſinkt. Das ſpec. Gew. der Miſchung iſt nach Verhältniß der Menge beider Flüſſigkeiten verſchieden; das Gewicht der Miſchung iſt aber ſtets größer, als die Rechnung angiebt, da eine Verdichtung beider Flüſſigkeiten ſtatt findet. Der Alkohol erleidet übrigens bei ſeiner Vermiſchung mit Waſſer keine bedeutende Veränderung in ſeinen Haupteigenſchaften, und die verſchiedenen Arten des officinellen Alkohols, welche ſolche Miſchungen ſind, beſitzen daher auch faſt ganz die Eigenſchaften des reinen Alkohols; wobei noch bemerkt werden muß, daß in den chemiſchen Schriften die Namen Alkohol, Weingeiſt, für die verſchiedenſten Concentrationsgrade gleichbedeutend ſind, und daß da, wo es auf genaue Angaben ankommt, durch das ſpec. Gewicht, die Aräometergrade, oder direkte Angaben der Waſſergehalt des in Rede ſtehenden Weingeiſts oder Alkohols näher bezeichnet wird. Ihr Gehalt an Alkohol oder Waſſer läßt ſich nach dem ſpec. Gew. beſtimmen, indem der Alkohol ſpecifiſch leichter, als das Waſſer iſt. Je geringer demnach das ſpec. Gewicht einer alkoholhaltigen Flüſſigkeit iſt, deſto reicher iſt ſie an Alkohol.

Ein äußerſt einfaches Mittel, das ſpecifiſche Gewicht einer tropfbaren Flüſſigkeit zu beſtimmen, iſt das, welches Klaproth angegeben hat. Man ſucht zuerſt genau das Gewicht eines leeren, mit einem gut eingeriebenen Glasſtöpſel verſehenen Glaſes, dann das Gewicht des mit der Flüſſigkeit, deren ſpecifiſches Gewicht beſtimmt werden ſoll, und dann das Gewicht des mit deſtill. Waſſer angefüllten Glaſes, wobei jedesmal der Stöpſel auf das Glas geſetzt wird. Dividirt man das erſte Gewicht durch das letzte, ſo erhält man das geſuchte ſpecifiſche Gewicht. Faßt z. B. das Glas 864 Gran deſt. Waſſers, allein nur 684 Gran, wenn man es mit abſolutem Alkohol anfüllt, ſo wird das ſpezifiſche Gewicht des letzteren $\frac{684}{864}$ = 0,791 gefunden. Es ſind von verſchiedenen Chemikern Tabellen angefertigt worden, um nach dem verſchiedenen ſpezif. Gew. einer geiſtigen Flüſſigkeit den wirklichen Gehalt an Alkohol beſtimmen zu können, in dem das jedesmalige ſpec. Gew. der aus Alkohol und Waſſer in verſchiedenen Verhältniſſen gemiſchten Flüſſigkeit bei einem feſtſtehenden Temperaturgrade geſucht und angemerkt wurde. Gebräuchlicher ſind die Senkwagen, welche den Alkohol gleich nach Procenten anzeigen; bei den gebräuchlichſten findet ſich der Procentſatz nach Richter und Tralles neben einander angegeben. Der Alkohol beſitzt ein großes Beſtreben bei höherer Temperatur Waſſer aus der umgebenden Luft anzuziehen; abſoluter Alkohol, 5 Minuten lang über Lampenfeuer im Sieden erhalten, zeigte beim Erkalten einen Waſſergehalt von 1 $\frac{3}{4}$ Procent. Auf der großen Anziehung des Alkohols zum Waſſer beruht auch der kauſtiſche Geſchmack des ſtark entwäſſerten, weil er nehmlich von den weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Waſſer aufnimmt und dieß bis zu dem Grade, daß ſie abſterben können, welches auch die Urſache iſt, daß reiner Alkohol, wenn er in den Magen gelangt, den Tod verurſacht. Alkohol, welcher 2 bis 3 Procent Waſſer enthält, ſiedet bei einer etwas niedrigern Temperatur als abſoluter Alkohol. Wird Alkohol von 97 Procent der Deſtillation unterworfen, ſo geht nicht wie gewöhnlich der ſtärkere, ſondern umgekehrt gerade der ſchwächere Weingeiſt zuerſt über.

Der Alkohol verſchluckt verſchiedene Gasarten, von der atmoſphäriſchen Luft nimmt er gegen 0,12 ſeines Volumens auf, alſo nahe 4mal mehr als das Waſſer, und dieſe vom Alkohol abſorbirte Luft beſteht aus 1 Volumen Sauerſtoffgas und 2 Vol. Stickgas. Die Luft bleibt dabei unverändert, entbindet ſich jedoch daraus bis auf $\frac{1}{3}$, wenn der Alkohol mit ſeinem gleichen Gewicht Waſſer vermiſcht wird. Der Alkohol iſt für viele Stoffe ein vorzügliches Auflöſungsmittel und löſt namentlich diejenigen vorzugsweiſe auf, die in Waſſer wenig oder unauflöslich ſind. Phosphor wird nur wenig vom Alkohol aufgelöſt; heißer abſoluter Alkohol löſt $\frac{1}{240}$ Phosphor auf, läßt aber beim Erkalten $\frac{1}{4}$ deſſelben fallen. Die Auflöſung verbreitet den Geruch nach Phosphorwaſſerſtoffgas und Waſſer macht ſie milchig.

Etwas von dieſer Auflöſung auf ein Glas mit Waſſer geſchüttet, verbreitet im Finſtern augenblicklich eine Flamme, die auf der Oberfläche des Waſſers ſchwebt. In der Kälte äußert der Alkohol keine Wirkung auf den

Schwefel, in erwärmtem abſolutem Alkohol löſt ſich jedoch $\frac{1}{20}$ auf; gefällter Schwefel (Lac sulphuris) iſt etwas leichter darin auflöslich; die Auflöſung erfolgt am leichteſten, wenn beide Subſtanzen, der Alkohol und der Schwefel, im dampfförmigen Zuſtande mit einander in Berührung kommen. Sie hat eine röthlichgelbe Farbe, riecht nach Schwefelwaſſerſtoffgas, ſchwärzt die Metalle und beim Vermiſchen mit Waſſer ſcheidet der Schwefel aus. Jod wird ſchnell und in reichlicher Menge aufgelöſt; die Löſung beſitzt eine dunkelbraune Farbe, aus welcher durch Zuſatz von Waſſer das Jod in kleinen Kryſtallen ausgefällt wird, und mit der Zeit entſteht in der Auflöſung Jodwaſſerſtoffſäure. Brom wird in reichlicher Menge vom Alkohol aufgelöſt. Alkohol verſchluckt Chlorgas unter Wärme und Lichtentwicklung; es entſteht Salznaphtha, die Liebig als ein Gemenge von mehreren Körpern betrachtet, und bei länger fortgeſetzter Einwirkung, wenn man nehmlich trocknes Chlorgas durch abſoluten und heißen Alkohol ſo lange leitet, bis keine Salzſäure mehr entſteht, wird ein eigenes Gebild erzeugt, das den Namen Chloral erhalten hat (Liebig Ann. d. Ch. XLVIII). Hayes will auch bei Einwirkung von Chlorgas oder Chlorkalk die Entſtehung zweier neuer Säuren beobachtet haben (Ph. Centr. Bl. 1832. S. 583). Die reinen Alkalien werden vom Alkohol mit Leichtigkeit aufgelöſt; die Auflöſung der fixen Alkalien hat eine röthliche Farbe, die mit der Zeit ins Rothbraune übergeht und von einer durch die Einwirkung des Kalis auf den Alkohol gebildeten harzigen Subſtanz herrührt. Wird Alkohol über fixe Alkalien abdeſtillirt, ſo zerſetzt er ſich zum Theil in Eſſigſäure, Kohlenſäure und Harz, wobei der übergehende Alkohol einen veränderten Geruch oder Geſchmack bekommt. Ammoniak übt keine zerſetzende Kraft auf den Alkohol aus; es entweicht daraus ſchon ehe der Alkohol ins Sieden kommt als Gas. Von den alkaliſchen Erden löſt der Alkohol kaum etwas auf, daher auch der Baryt in einem ganz waſſerfreien Alkohol unverändert bleibt, in waſſerhaltigem dagegen zerfällt. Kalium und Natrium oxydiren ſich in der Kälte nur langſam in Alkohol, der noch einige Procente Waſſer enthält, unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas. Auf die metalliſchen Stoffe hat der Alkohol keine Wirkung, wird aber in Dampfgeſtalt über in einer irdenen Röhre bis zum Glühen erhitzte Metalle geleitet, ſo erfährt er vorzüglich vom Kupfer eine ſtarke Veränderung; dieſes wird mürbe, leicht zerbrechlich und verwandelt ſich in eine außen und innen ſchwarz gefärbte Subſtanz (Kohlenſtoffkupfer). Eiſen erleidet unter gleichen Umſtänden keine ſo auffallende Veränderung und bei den andern in dieſer Beziehung geprüften Metallen war das Reſultat zweifelhaft. Einige Säuren, wie Schwefelſ., Phosphorſ. ꝛc. ändern ſeine Miſchung und verwandeln ihn in Äther, dagegen andere ſich unverändert in ihm auflöſen und beim Verdampfen des Alkohols wieder gewonnen werden. Manche Säuren ſind auch in Alkohol leichter auflöslich als in Waſſer, z. B. die Benzoeſäure, Gallusſäure ꝛc. Von den eigentlichen Metalloxyden löſen ſich nur einige Metallſäuren in Alkohol auf, nehmlich die Arſenikſäure, arſenige Säure, Chromſäure und molybdänige Säure. Von den Salzen ſind viele in ſehr reichlicher Menge in Alkohol auflöslich,

andere hingegen gar nicht. Die Auflöslichkeit der Salze hängt jedoch ſowohl von der Temperatur, als vorzüglich von dem ſp. G. des Alkohols ab, und manche Salze, die im abſoluten Alkohol unauflöslich ſind, werden von einem Alkohol, der mehrere Procente Waſſer enthält, ſehr gut aufgelöſt. Alle diejenigen Salze, die im Waſſer unauflöslich oder ſchwer auflöslich ſind, desgleichen die meiſten verwitternden Salze, löſen ſich nicht im Alkohol, dagegen aber alle zerfließlichen. Manche Salze ertheilen dem Alkohol die Eigenſchaft mit beſonderer Flamme zu brennen; ſo erhält er von den Strontianſalzen eine geſättigte Purpurfarbe, von den Kupferſalzen und der Boraxſäure eine grüne, von den Barytſalzen eine gelbe, von dem Chlorcalcium eine röthliche, von dem Salpeter und Queckſilberſublimat eine gelbe Farbe. Blauſäure und Cyangas abſorbirt der Alkohol in reichlicher Menge; er iſt ferner ein Auflöſungsmittel des Schwefelalkohols, der Naphthaarten und des Äthers. Viele unmittelbare Beſtandtheile des organiſchen Reichs, als Zucker, Honig, Extractivſtoff, Öle, Kampher, verſchiedene Pigmente, Wachs, Wallrath, Gerbſtoff, die Pflanzenalkaloide, Indig, Osmazom, Gallenſtoff, Harnſtoff ꝛc. werden mehr oder weniger leicht in Alkohol aufgelöſt. Die Verwandlung des Alkohols mittelſt Ferment, ſowie durch Platinmohr unter Einfluß des atmoſph. Sauerſtoffs, in Eſſigſäure iſt ſchon bei Acetum erwähnt worden. Erhitzt man Platinſchwamm bis zur Siedhitze des Waſſers, und befeuchtet man ihn alsdann tropfenweiſe mit Alkohol, ſo wird er ſogleich glühend, der Alkohol aber in Eſſigſäure verwandelt. Auf ähnliche Weiſe wie das Platinpräparat wirkt auch das aus ſchwefelſ. Irridoxyd mittelſt Alkohol reduzirte Irridium, obwohl es nicht ſo zündend iſt, wie der Platinmohr. Beim langſamen Hindurchleiten von Alkohol durch eine glühende Röhre zerfällt er in Kohlenwaſſerſtoffgas, Kohlenoxydgas, Waſſerſtoffgas, Kohlenſäure, brenzliches Öl (Naphthalim) Eſſigſäure und in wenig Kohle, die ſich in der Röhre abſetzt. Der abſolute Alkohol beſteht aus 51,98 Kohlenſtoff, 34,82 Sauerſtoff und 13,70 Waſſerſtoff, kann alſo als zuſammengeſetzt angeſehen werden, aus 2 At. Kohlenſtoff, 6 At. Waſſerſtoff und 1 At. Sauerſtoff oder auch aus 4 Kohlenſtoff, 12 Waſſerſtoff, 2 Sauerſtoff. Was nun die chemiſche Conſtitution des Alkohols betrifft, ſo kann man annehmen, daß die Beſtandtheile deſſelben unmittelbar zu dieſer beſtimmten Verbindung vereinigt ſind, oder daß dieſe Beſtandtheile analog den unorganiſchen Verbindungen (wie z. B. das ſchwefelſ. Kali nicht aus Kalium, Schwefel und Sauerſtoff, ſondern aus 1 At. Kali und 1 At. Schwefelſäure beſteht), zu binären Verbindungen vereinigt ſind, die bei ihren Verbindungen den beſondern Körper darſtellen. Nach letzterer Anſicht wäre dann der Alkohol aus 2 At. Kohlenwaſſerſtoff und 2 At. Waſſer zuſammengeſetzt. Liebig ſieht jedoch den Alkohol, wie ſchon oben beim Aether erwähnt wurde, als das Hydrat des Äthers an, und betrachtet letztern ſelbſt als das Oxyd eines aus 4 Kohlenſt. und 10 Waſſerſtoff beſtehenden Radikals.

Die Reinheit und Güte des Alkohols hängt von ſeinem ſpec. Gew. und davon ab, daß er kein Fuſelöl enthält. Überhaupt darf er keinen Beigeruch beſitzen, und muß ſich beim Erhitzen leicht und ohne Rückſtand verflüchtigen.

Ein mit Fuſelöl verunreinigter Alkohol wird durch weißes Vitriolöl roth gefärbt, auch ändert nach Kaſtner und Vogel (Kaſt. Archiv XVII. 222) ein mit Silberſalpeter verſetzter reiner Alkohol im Sonnenlicht ſeine Farbe durchaus nicht, während ſolche bei einem Gehalt des Alkohols an Fuſelöl oder einem andern ätheriſchen Öl eine auffallende Röthung erfährt. Der Franzbranntwein, der ſeines erquickenden Geruchs und beſondern Geſchmacks wegen vorzüglich geſchätzt iſt, wird ſehr oft aus Kornbranntwein mit Zuſatz von Eſſignaphtha nachgekünſtelt. Durch Vergleichung mit einem ächten Franzbranntwein wird ſich ſchon durch den Geruch, der durchaus von dem der Eſſignaphtha verſchieden iſt, das künſtliche Fabrikat leicht erkennen laſſen. Nach Righinis Verſuchen (Buch. Rep. 50. B. S. 94) enthält der Weinbranntwein Pyroäpfelſäure und ein brandiges vegeto-animal. Öl. Ein Rezept zur Verfertigung eines künſtlichen Araks hat Schwanke (Brandes Archiv XXXVIII) mitgetheilt; das nach dieſem erzielte Produkt nimmt aber, wie Blei (Jahrb. der prak. Chem. 11. S. 520) bemerkt, leicht einen dem Ameiſenſpiritus ähnlichen Geruch an. Ohnerachtet die geiſtigen gegohrnen Getränke ſchon im hohen Alterthume zum Theil bekannt waren, ſo findet ſich doch erſt in den Schriften des Arnold von Villanova, der im 13. Jahrhundert lebte, des Verfahrens den Alkohol darzuſtellen, gedacht. Der Alkohol findet in der Medizin die mannigfaltigſte Anwendung ſowohl für ſich, als zur Bereitung der Tinkturen, Elixire und anderer Präparate.

Man hat in neuerer Zeit die Erfahrung gemacht, daß eine nicht unbedeutende Menge Alkohol bei der Brodgährung erzeugt wird und Verrichtungen angegeben, dieſen Alkohol beim Backen des Brodes zu gewinnen. Ferner fanden Dumas und Peligot (J. d. Ph. Sept. 1834) in den Produkten der trocknen Deſtillation des Holzes einen neuen Alkohol, der ebenfalls unter Verluſt eines Atomes Waſſer Äther gibt. Dieſer Alkohol ſcheint ſeinen Urſprung aus den zuckerhaltigen Säften der Bäume, die der geiſtigen Gährung fähig ſind, zu nehmen.

Der Weinſchwefelſäure iſt ſchon oben beim Äther gedacht worden. Werden Alkohol und Vitriolöl zu gleichen Antheilen mit einander vermiſcht, ſo entzieht ein Theil der Schwefelſ. einer entſprechenden Menge Alkohol Waſſer, verwandelt dieſe in Äther, der ſich im Bildungsmomente mit 2 At. waſſerfreier Schwefelſäure zur Weinſchwefelſäure verbindet. Um nun aus dieſem Gemiſch, welches neben der neuen Säure noch freien Alkohol und verdünnte Schwefelſ. enthält, erſtere iſolirt darzuſtellen, wird daſſelbe mit Waſſer verdünnt, mit kohlenſaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd neutraliſirt und die von dem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit ſo lange mit verdünnter Schwefelſäure verſetzt, als ein Niederſchlag entſteht. Man filtrirt die Flüſſigkeit, welche die Weinſchwefelſ. enthält, von dem Niederſchlag hell ab, und concentrirt ſie durch behutſames Verdunſten. Bei der Sättigung des obigen Gemiſches mit einer Baſe, fällt das gebildete ſchwefelſaure Salz zu Boden, das weinſchwefelſaure Salz bleibt aber aufgelöſt, aus welchem nun durch zugetröpfelte Schwefelſ. die Baſe von der Weinſchwefelſäure getrennt wird, wel-

che letztere in der Flüſſigkeit gelöſt bleibt und durchs Verdunſten bis zu dem ſpec. Gew. von 1,319 gebracht werden kann. Die Weinſchwefelſäure beſitzt eine ölartige Conſiſtenz und ätzend ſauren Geſchmack. Sie zerfällt beim Erhitzen in Äther, bildet mit den baſiſchen Oxyden leicht auflösliche Salze von ſüßlichem Geſchmack, die beim Kochen mit Waſſer zerlegt werden und ſaure ſchwefelſaure Salze hinterlaſſen. Die reine Weinſchwefelſäure iſt nicht officinell, aber ſie macht einen Beſtandtheil der verſchiedenen Miſchungen aus, die aus Alkohol und Schwefelſäure beſtehen, und als Arzneimittel gebräuchlich ſind. Dahin gehören 1.) das Elixir acidum Halleri aus gleichen Theilen Alkohol und rektifizirter Schwefelſäure zuſammengeſetzt. 2.) Die Mixtura Sulphurico-acida der Preuß. Ph., beſtehend aus 1 conc. Schwefelſäure und 6 Alkohol. 3.) Das Elixir acidum Dippelii, gemiſcht aus 1 Th. Schwefelſ. und 3 Th. Alkohol und endlich 4.) die Aqua Rabelii, zuſammengeſetzt aus 1 Th. Säure und 5 Th. Alkohol. Alle dieſe Gemiſche enthalten bald mehr, bald weniger Weinſchwefelſäure, da wie ſchon Buchner (Repert. XIX. Sig. 198) bemerkt hat, ſich mehr Weinſchwefelſäure erzeugt, wenn die Schwefelſäure mit dem Alkohol ſchnell vermiſcht wird, wo eine höhere Temperatur ſtatt findet, als wenn die Miſchung langſam und ſo geſchieht, daß keine Erhöhung der Temperatur in dem Gemiſch eintritt. Auch andere Säuren, namentlich Phosphorſäure und Oxalſäure, bilden mit Alkohol eigenthümliche ſaure Verbindungen, aber keine derſelben iſt officinell.

Eine eigne Ätherart iſt der von Döbereiner entdeckte Sauerſtoffäther, den er auf zweierlei Wegen darzuſtellen lehrte. Das erſte Verfahren beſtand darin, ein Gemenge von Schwefelſäure, Braunſtein und Alkohol der Deſtillation zu unterwerfen; und nach dem zweiten wurde durch Oxydation des Alkohols bei Mitwirkung von Platinſchwarz eine eigenthümliche ätherartige Flüſſigkeit dargeſtellt. Das Hauptkennzeichen des Sauerſtoffäthers iſt dieſes, daß er mit einer weingeiſtigen Löſung von Kalihydrat erwärmt, ſich in einen gelben oder braunen harzähnlichen Körper verwandelt, und daß er von concentrirter Schwefelſäure augenblicklich verkohlt wird; ferner, daß dieſer Äther mit Ammoniakgas eine weiße kryſtalliniſche Verbindung eingeht. Liebig (Annal. d. Phar. V. S. 25. XIV, 2 133) fand, daß die von Döbereiner an ihn überſendete Flüſſigkeit ſich gegen Kali und Schwefelſäure ganz ſo verhielt, wie von dem Entdecker angegeben wurde, allein daß ſie aus 2 verſchiedenen ungleich flüchtigen Flüſſigkeiten zuſammengeſetzt ſey, von denen die flüchtigere mit Kali ſogleich das gelbe Harz bildete, während die andere unter denſelben Umſtänden erſt bei Gegenwart von Luft oder Sauerſtoff braun wurde, und zu dem nemlichen Zerſetzungsprodukt Veranlaſſung gab. Letztere Flüſſigkeit hat Liebig Acetal genannt. Das Acetal iſt aber nicht fähig, mit Ammoniak eine kryſtalliniſche Verbindung einzugehen, und dieſe Eigenſchaft kommt nur der in dem Sauerſtoffäther enthaltenen flüchtigern Materie zu, die Liebig Aldehyd nennt. Der Aldehyd wird aus ſeiner Ammoniakverbindung durch Deſtillation mit verdünnten Säuren gewonnen. Die Darſtellung dieſer Ammoniakverbindung muß der des Aldehyds vorausgehen.

der Aldehyd ſelbſt entſteht, wie Liebig gefunden hat, auf die mannigfaltigſte Weiſe, ſowohl aus Äther als aus Alkohol. Wenn man Dämpfe von waſſer- und alkoholfreiem Äther durch eine weite, mit groben Glasſtücken angefüllte, glühende Glasröhre treibt, ſo zerfallen ſie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Waſſer, wobei man einen kaum wägbaren Abſatz von Kohle bemerkt. Werden dieſe Zerſetzungsprodukte durch ein paſſendes Gefäß, was zur Hälfte mit Äther angefüllt und wohl abgekühlt iſt, geleitet, ſo bleibt der Aldehyd in dem Äther gelöſt. Sättigt man nun von Zeit zu Zeit, ohne die Arbeit zu unterbrechen, den vorgeſchlagenen Äther mit vorher durch Kalk und Kalihydrat entwäſſertem Ammoniakgas, ſo legt ſich das entſtandene Aldehydammoniak in durchſichtigen und glänzenden Kryſtallen an die Wände und den Boden des Gefäßes an, die man durch Preſſen zwiſchen Papier und Trocknen an der Luft ganz rein erhält. Die leichteſte Darſtellung des Aldehyds iſt dieſe, daß man ein Gemenge von 4 Alkohol von 80 PC., 6 Braunſtein, 6 Schwefelſäure und 4 Waſſer der Deſtillation unterwirft. Bei gelinder Erwärmung geht unter ſchwachem Schäumen Aldehyd neben Alkohol, etwas Kohlenſäure, Ameiſenſäure, Ameiſennaphtha, Eſſigſäure, Eſſignaphtha und Spuren von Äther über. Acetal ſcheint hiebei nicht gebildet zu werden. Man unterbricht aber, um den Aldehyd zu gewinnen, die Deſtillation, ſobald das Deſtillat anfängt, ſauer zu reagiren, welches ſtatt findet, wenn etwa 6 Theile übergegangen ſind. Man bringt hierauf das Deſtillat mit ſeinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und deſtillirt im Waſſerbade 3 Theile davon ab. Das Übergegangene wird über ſein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum 2ten male rektifizirt, ſo daß man zuletzt 1½ Theile von Waſſer ganz und von Alkohol und einigen Ätherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat. Man ſättigt nun das Deſtillat, welches vorher mit ſeinem doppelten Volumen Äther zu vermiſchen iſt, mit Ammoniakgas, wo das Aldehydammoniak bald zu Boden fällt, das, um es vollkommen rein zu haben, einigemal mit Äther abgewaſchen werden muß. Bei der Sättigung des Aldehyds mit Ammoniakgas entwickelt ſich viel Wärme, weshalb das Gefäß mit kaltem Waſſer zu umgeben iſt; ferner iſt es nöthig, da die Abſorption ſehr ſchnell erfolgt, zwiſchen dem Apparate, woraus ſich Ammoniak entbindet und der Flüſſigkeit, die man damit ſättigen will, eine Sicherheitsröhre anzubringen, wodurch dem Zurückſteigen des Aldehyds in dem Ammoniakapparat vorgebeugt wird. Dieſelbe Verbindung entſteht, wenn man Alkohol mit Chlorgas unter beſtändiger Abkühlung ſättigt, das Gemiſch deſtillirt, über Chlorcalcium rektifizirt und das Deſtillat mit Ammoniak ſättigt. Die gleichzeitige Entwicklung von Salzſäure iſt jedoch dabei ſehr unangenehm. Die ſchwere Salznaphtha, alſo auch der officinelle Spirit. sal. dulc., enthält ziemlich viel Aldehyd. Bei der Deſtillation eines Gemengs von 3 Th. Alkohol von 80 PC. und 2 Th. Salpeterſäure von 1,35 und Rektification des Deſtillats, wird eine bedeutende Menge Salpeternaphtha erhalten, die, mit Ammoniakgas geſättigt, ſich in 2 Schichten trennt, von denen die untere eine conc. Löſung von Aldehydammoniak in Waſſer iſt. Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge

erhalten, wenn man Alkohol in dem Eſſigſäurebildungsapparat dem Einfluß der Luft und des Platinmohrs nur ſo lange ausſetzt, bis derſelbe anfängt aus Kreide Kohlenſäure zu entwickeln, dann denſelben mit kohlenſ. Kalk entſäuert, deſtillirt und das Deſtillat mit Chlorcalcium ſättigt, wo ſich eine große Menge ſogenannter Sauerſtoffäther (aldehydhaltige Acetal) obenaufſchwimmend abſondert. Dieſe Flüſſigkeit gibt nun, mit Ammoniakgas geſättigt, ſehr ſchöne Kryſtalle von Aldehydammoniak.

Um Aldehyd aus der Ammoniakverbindung darzuſtellen, werden 2 Th. derſelben in ihrem gleichen Gewichte Waſſers aufgelöſt, die Auflöſung in einer Retorte mit 3 Th. Schwefelſ., die mit 4 Th. Waſſer vorher verdünnt worden, übergoſſen und von dem Gemenge bei gelinder Erwärmung im Waſſerbade der Aldehyd, der ſich unter lebhaftem Aufbrauſen entwickelt, abdeſtillirt; die Deſtillation iſt zu beendigen, wenn das Waſſer im Waſſerbade zu ſieden anfängt. Der auf dieſe Weiſe gewonnene waſſerhaltige Aldehyd iſt über ſein gleiches Gewicht gröblich zerſtoßenes Chlorcalcium aus einer Retorte im Waſſerbade zu rektifiziren und dieſe Rektification muß, um den Aldehyd vollkommen waſſerfrei zu erhalten, nochmals über gepulvertes Chlorcalcium wiederholt werden. Bei dieſer zweiten Deſtillation iſt aller Aldehyd übergegangen, wenn die Temperatur des Waſſers auf + 30° geſtiegen iſt. Reiner Aldehyd iſt farblos, waſſerhell, ſehr leichtflüſſig, von 0,790 ſp. G., ſiedet bei + 21,8° C. und zeichnet ſich durch einen eigenthümlichen, ätherartigen, erſtickenden Geruch aus. Beim Einathmen ſeines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit, Luft zu ſchöpfen; er erzeugt eine Art Bruſtkrampf. Mit Waſſer, Alkohol und Äther iſt er in jedem Verhältniſſe unter Erwärmung miſchbar; durch ſeine Verbindung mit Waſſer und Alkohol wird ſeine Flüchtigkeit ſehr vermindert. Er iſt ſehr entzündlich und brennt mit blaſſer leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefülltem Gefäße aufbewahrt, abſorbirt er Sauerſtoffgas, und verwandelt ſich nach und nach in die ſtärkſte Eſſigſäure; ganz beſonders ſchnell geſchieht dieß bei Mitwirkung von Platinſchwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäß, ſo bemerkt man augenblicklich den durchdringenden Geruch der Eſſigſäure. Er löſt Schwefel, Phosphor und Jod auf, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung. Chlor ſcheint den Aldehyd in Chloral zu verwandeln. Verdünnte Salpeterſäure damit erwärmt, bildet Eſſigſäure unter Entwicklung ſalpetriger Säure. Mit Vitriolöl vermiſcht wird er augenblicklich braun, ſodann ſchwarz und dick.

Wäſſeriges Aldehyd mit Kali erwärmt, verwandelt ſich bald in eine rothbraune harzartige Materie, welche ſich in lange Fäden ziehen läßt. Mit Silberoxyd und Waſſer anfänglich ſchwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird dieſes theilweiſe ſogleich reduzirt; dieſe Reduktion iſt mit einer beſondern Erſcheinung begleitet; das wieder hergeſtellte Metall überzieht nehmlich die Glasröhre, worinnen der Verſuch am beſten angeſtellt wird, mit einem ſpiegelglänzenden Überzug, was beweiſt, daß hiebei keine Art von Gasentwicklung ſtatt findet. Nachdem die Reaktion vor ſich gegangen iſt, hat man in

der wäſſerigen Flüſſigkeit ein Silberſalz, das ſich ohne Zerſetzung unter Reduktion des aufgelöſten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird dieſe Flüſſigkeit kalt mit ſo viel Barytwaſſer vermiſcht, daß alles Silber als Oxyd gefällt iſt, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der nehmlichen Flüſſigkeit, alſo mit dem neu entſtandenen Barytſalz aufs Neue erhitzt, ſo wird es ohne Gasentwicklung vollſtändig zu Metall reduzirt; wird dieſe Flüſſigkeit nun mit Silberſalpeter vermiſcht, ſo bildet ſich bald eine Menge blättriger Kryſtalle von eſſigſaurem Silberoxyd, und außer Eſſigſäure bemerkt man hiebei kein anderes Produkt. Durch Kochen des Barytſalzes mit Silberoxyd iſt demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerſtoff in reine Eſſigſäure übergegangen. Ganz die nehmlichen Erſcheinungen ſind zu beobachten, wenn man wäſſerigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugeſetzt hat, mit Silberſalpeter vermiſcht und erwärmt, und die hiebei ſtattfindende charakteriſtiſche Reduktion des Silberoxyds gibt das einfachſte und leichteſte Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinſten Mengen von Aldehyd in Flüſſigkeiten, in denen man ihn vermuthet, nachzuweiſen. Auf dieſem Wege kann man ſich augenblicklich von dem Vorhandenſeyn des Aldehyds in der Salpeternaphtha oder ſchweren Salznaphtha überzeugen. Bisweilen entſtehen im Aldehyd lange, durchſichtige Kryſtalle in 4ſeitigen Prismen. Dieſe Kryſtalle ſind wenig flüchtig, ſchmelzen noch nicht bei + 100°, ſublimiren ſich bei höherer Temperatur, ſind ziemlich hart, brennbar, geruchlos, in Alkohol und Äther leicht, in Waſſer beinahe unlöslich. Über die Entſtehung der Kryſtalle iſt man noch im Zweifel, jedoch iſt in dem Aldehyd nach Bildung dieſer Kryſtallen ein Gehalt einer andern dem Acetal ähnlichen Subſtanz bemerkbar. Der Aldehyd beſteht aus 4 At. Kohlenſtoff, 8 At. Waſſerſtoff, 2 At. Sauerſtoff, enthält folglich in 100 Th. 35,021 Kohlenſtoff, 8,983 Waſſerſtoff, 38,993 Sauerſtoff. Er hat demnach die nehmliche Zuſammenſetzung wie die Eſſignaphtha, nur iſt das ſpec. Gew. ſeines Dampfes um die Hälfte kleiner. Der Aldehyd entſteht aus Alkohol durch Verluſt von 4 At. Waſſerſtoff, daher der Name von Alkohol dehydrogenatum. Den Alkohol als das Hydrat des Äthers gedacht, würde man den Aldehyd zuſammengeſetzt anſehen können aus 4 Kohlenſtoff, 6 Waſſerſtoff, 1 At. Sauerſtoff, + 2 At. Waſſerſtoff, 1 At. Sauerſtoff. Nach dieſer Vorausſetzung wäre der Aldehyd das Hydrat eines unbekannten Oxyds aus 4 Kohlenſt., 6 Waſſerſtoff, 1 Sauerſtoff.

Ein Zerſetzungsprodukt des Aldehyds iſt das Aldehydharz, welches, wie ſchon früher erwähnt wurde, beim Erwärmen von wäſſerigem Aldehyd mit Kalilauge entſteht und ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit als eine rothbraune, weiche Materie abſetzt, die ſich wie Harz in Faden ziehen läßt, wobei zugleich ein geiſtiger, aber ſehr widriger ſeifenartiger Geruch bemerkt wird. Von dieſer Subſtanz rührt die rothbraune Farbe der Tinct. kalina her und ſie entſteht gleichfalls in allen Flüſſigkeiten, worin Aldehyd enthalten iſt, wenn ſie mit Kali erhitzt werden. Dieſe Flüſſigkeiten, z. B. Salpeternaphtha, ſchwere Salznaphtha werden dunkelbraun und laſſen beim Verdünnen mit

Waſſer oder durch Zuſatz von Säuren Aldehydharz in braunen Flocken fallen. Der Aldehyd nimmt bei ſeiner Einwirkung auf Silberoxyd 1 At. Sauerſtoff auf und verwandelt ſich in eine eigne Säure, die Aldehydſäure. Liebig glaubt mit größter Wahrſcheinlichkeit annehmen zu können, daß die ſogenannte ſchon oben beim Äther erwähnte Lampen- oder Ätherſäure mit dieſer Säure identiſch ſey. Die Aldehydſäure und Eſſigſäure ſind höhere Oxydationsſtufen des unbekannten Radikals des Aldehyds. Wenn man unter einer hohen, oben mit einer kleinen Öffnung verſehenen Glasglocke über einer Schale mit Alkohol mehrere Uhrgläſer mit angefeuchtetem Platinſchwarz vertheilt, ſo iſt nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Alkohol ſauer geworden. Es entſteht hiebei keine Oxydationsſtufe des Kohlenſtoffs, keine Kohlenſäure und keine Ameiſenſäure, ſondern Acetal, Aldehyd, Eſſigſäure, Eſſignaphtha. Das Acetal, welches nach der Rectifikation über Chlorcalcium ein ſp. G. von 0,823 zeigt, reduzirt für ſich oder in Alkohol aufgelöſt die Silberſalze nicht; bleibt bei Vermiſchung und Erwärmung mit einer alkoholhaltigen Kaliauflöſung ohne Luftzutritt unverändert, färbt ſich aber beim Kochen damit unter Luftzutritt allmählig und zunehmend braun. Mit Ammoniak geht es keine Verbindung ein. Als Unterſcheidensmittel des Acetals von Eſſignaphtha oder andern ätherartigen Flüſſigkeiten, mit denen er ſonſt große Ähnlichkeit beſitzt, dient die eben erwähnte Eigenſchaft des Acetals eine der Luft ausgeſetzte Auflöſung des Kalis in Alkohol rothbraun zu färben. Das Acetal beſteht aus 8 At. Kohlenſtoff, 18 At. Waſſerſtoff, 3 At. Sauerſtoff und enthält daher in 100 Theilen 59,72 Kohlenſtoff, 10,97 Waſſerſtoff, 28,31 Sauerſt. Es läßt ſich demnach das Acetal als eine Verbindung von 1 At. Äther mit 1 At. Aldehyd oder als eine Verbindung von 2 At. Aldehyd mit 1 At. Waſſer betrachten.

Alumina. Argilla pura. Thonerde. Alaunerde.

Die Alaunerde kommt nach der Kieſelerde in der Natur am häufigſten und am meiſten verbreitet vor; faſt rein und kryſtalliſirt iſt ſie im Saphir und im Demantſpathe enthalten, meiſtens aber iſt ſie mit andern Erden, vorzüglich Kieſelerde und Metalloxyden verbunden, in vielen Foſſilien und Gebirgsformationen von jedem Alter zu finden. Daß der Aluminit nicht, wie früher angenommen wurde, reine Alaunerde, ſondern baſiſch ſchwefelſaure Alaunerde ſey, wurde ſchon oben beim Alaun erwähnt. In reinem Zuſtande iſt die Alaunerde aus dem Alaun darzuſtellen, den man in 4 Th. heißem kochendem Waſſer auflöſt, und mit einer Auflöſung des kohlenſauren Kalis oder Natrums die Alaunerde ausfällt. Das Alkali verbindet ſich dabei mit der Schwefelſ. zu einem auflöslichen Salz, und die Kohlenſäure entweicht gasförmig, da die niederfallende Alaunerde keine Verwandtſchaft zur Kohlenſäure beſitzt. Es ſind daher zu dieſer Arbeit ſehr geräumige Gefäße zu wählen, da die Flüſſigkeit durch die ſich entbindende Kohlenſ. leicht aus dem Gefäße überſteigt. Die gefällte Alaunerde enthält etwas kohlenſ. Alkali mit ſich verbunden, weshalb ſie

nach gehörigem Auswaſchen mit heißem W. in Salzſ. wieder aufgelöſt, und die Auflöſung ſtark verdunſtet werden muß, wo dann nach dem Erkalten und einiger Ruhe Kryſtalle (Chlorkalium) anſchießen, von denen die Flüſſigkeit abzugießen und aus derſelben durch Ammoniak die Alaunerde neuerdings zu fällen iſt. Am reinſten wird die Alaunerde durch Zerſetzung des Chloralumiums (ſalzſaure Alaunerde) mit Ammoniak erhalten. Wird ſie nach ſorgſältigem Auswaſchen mit Waſſer bei mäßiger Temperatur getrocknet, ſo findet man die Erde faſt mit einem gleichen Gewicht Waſſer verbunden, ſo daß ſie demnach in dieſem Zuſtande als Alaunerdehydrat anzuſehen iſt. Dieſes iſt eine weiße, zerreibliche, zart anzufühlende Maſſe, ohne beſtimmten Geſchmack, die ſich aber an die Zunge und den Gaumen hängt, und indem ſie Feuchtigkeit aus ihnen einſaugt, ſie austrocknet und zuſammenzieht. Der Eindruck, welcher dadurch auf die Geſchmackswerkzeuge hervorgebracht wird, iſt der, welchen man den erdigen Geſchmack nennt. Das Alaunerdehydrat iſt zwar unauflöslich in Waſſer, läßt ſich aber mit demſelben innig befeuchten und hat überhaupt eine große Anziehung zum Waſſer. In der Glühhitze verliert es zwar das Waſſer, aber die letzten Portionen läßt es nur erſt bei der heftigſten Weißglühhitze fahren und geht nun in die ganz waſſerfreie Alaunerde (Alumiumoxyd) über. Da ſich das Hydrat beim Erhitzen auch im Verhältniſſe zur Temperatur gleichförmig zuſammenzieht, ſo hat es Wedgwood zu ſeinem Pyrometer angewendet. Das Alaunerdehydrat iſt in allen Säuren, dann in den feuerbeſtändigen Alkalien auf trocknem und naſſem Wege leicht auflöslich.

Von dieſem ſchwammigen Hydrat unterſcheidet Saussure das gallertartige, welches beim Fällen der Alaunerde aus ſehr verdünnten Auflöſungen niederfallen ſoll, welches nach dem Trocknen eine durchſcheinende, gelbliche ſpröde Maſſe von glattem muſchligem Bruche darſtellen, nicht an der Zunge hängen, nicht im Waſſer zergehen und in der Weißglühhitze noch mehrere Procente Waſſer zurückbehalten ſoll. Dieſes gallertartige Hydrat iſt jedoch nach Berzelius ein baſiſches Salz. Ein in ganz kleinen Kryſtallen erſcheinendes Alaunerdehydrat erhielt v. Bonsdorf (Berzel. Jahrsber. 13. S. 92) aus der Auflöſung des gewöhnlichen Hydrats in Ätzlauge, als dieſe Auflöſung mehrere Wochen ruhig geſtanden hatte. In dieſem Hydrat befindet ſich die Alaunerde in einer ſchwerer löslichen Modifikation, als in dem gewöhnlichen Hydrat, und wird von Säuren nur ſchwer angegriffen. Wahrſcheinlich iſt die Urſache der Abſetzung aus der Auflöſung die, daß es aus der löslichen in die ſchwer lösliche Modifikation übergeht. Das Alaunerdehydrat hat eine große Verwandtſchaft zu den meiſten Pigmenten, weshalb es die gewöhnlichſte Grundlage für Malerfarben abgibt und der wirkſamſte Beſtandtheil der meiſten Beitzmittel in der Färberei iſt. Die durch heftiges Glühen von Waſſer befreite Alaunerde ſtellt eine weiße, feſt zuſammengebackene, am Stahl feuergebende Maſſe dar, oder wenn das trockne Hydrat vor dem Glühen zerrieben worden, erſcheint die Erde als ein weißes Pulver, welches ſich mit Waſſer nicht mehr anrühren läßt, nicht mehr an die Zunge hängt, auch ſich nicht mehr ſo

ſanft, als das Hydrat, anfühlen läßt. Indeſſen zieht die pulverförmige gebrannte Alaunerde bei feuchter Atmoſphäre doch Waſſer an und nimmt bedeutend am Gewicht zu. In Säuren iſt die gebrannte Alaunerde faſt ganz unauflöslich und wird nur durch vorheriges Zuſammenſchmelzen mit feuerbeſtändigen Alkalien wieder in Säuren auflöslich gemacht. Sie iſt äußerſt ſtrengflüſſig und nur in der durch Lebensluft angefachten Flamme ſchmelzbar; ſelbſt mit Kieſelerde vermengt, iſt ſie nur mit Hülfe der Lebensluft ſchmelzbar. Die Alaunerdeſalze reagiren meiſtens ſauer, haben einen ſüßlich zuſammenziehenden Geſchmack, und werden im Feuer zerlegt, ſo daß, wenn die Säure flüchtig iſt, die Erde zurückbleibt. Die concentrirten Auflöſungen der Alaunerdeſalze ſetzen beim Zuſatz von Schwefelſ. und Kali Alaunkryſtalle ab. Durch die Alkalien wird aus ihnen Alaunerde gefällt. Mit einem Tropfen Kobaltauflöſung befeuchtet, geben ſie vor dem Löthrohr eine ſchöne blaue Glasperle. Reines Alaunerdehydrat löſt ſich in Ätzlauge auf und gibt durch Abdampfen Kryſtalle. Die Säuren ſcheiden aus dieſer Auflöſung die Erde aus. Zwiſchen Alaun- und Kieſelerde findet eine große Anziehung ſtatt; werden Auflöſungen dieſer Erden in Ätzlauge zuſammengegoſſen, ſo entſteht ein aus Alaun- und Kieſelerde zuſammengeſetzter Präcipitat. Faſt alle Steine, welche in der Mineralogie Kieſelſteine und Thonſteine heißen, beſtehen aus beiden Erden gemengt oder gemiſcht. Die Kieſelſteine ſind ſo hart, daß ſie Glas ritzen und am Stahl Feuer ſchlagen. Die ſogenannten Thonſteine, die, wenn ſie ſehr mürb und zerreiblich ſind, Thonerden heißen, ritzen nicht in Glas, ſchlagen auch am Stahl keine Funken. Sie zeigen dabei die Eigenſchaften der Alaunerde mehr oder weniger, hängen an der feuchten Zunge und geben, wenn ſie Eiſenoxyd enthalten, den eigenthümlichen Thongeruch, der auch als empiriſches Kennzeichen mehrerer thonartigen Foſſilien dient. Es beſtehen jedoch nicht alle Kieſelſteine größtentheils aus Kieſelerde und nicht alle Thonſteine größtentheils aus Thonerde, ſondern es verhält ſich bei vielen umgekehrt, ſo daß folglich die große Härte der Kieſelſteine nicht der Kieſelerde zuzuſchreiben iſt. Der Demantſpath, ein Stein, der an Härte dem Demant nahe kommt, ſo daß er Bergkryſtall ritzt, beſteht aus 84 PC. Alaunerde mit nur 6 Kieſelerde und 7 Eiſenoxyd. Der Saphir, ebenfalls ein Stein von großer Härte, enthält gar keine Kieſelerde, ſondern 98 PC. Alaunerde, 1 Eiſenoxyd und ½ Kalkerde. Hingegen der gemeine äußerſt mürbe Töpferthon enthält mehr Kieſelerde, als Thonerde. Andere Kieſelſteine, z. B. der Feuerſtein, der Quarz, beſtehen jedoch größtentheils aus Kieſelerde. Vorzüglich wichtig iſt der als Produkt der Zerſtörung älterer Gebirgsmaſſen angeſchwemmte Thon. Reiner Thon beſteht blos aus Alaunerde und Kieſelerde, welche mit einander ſo innig verbunden ſind, daß ſie ſich durch Schlämmen nicht ſondern laſſen. Nach den verſchiedenen Verhältniſſen von Alaunerde und Kieſelerde unterſcheidet man fetten oder langen, dann magern oder kurzen Thon. Erſterer hat mehr Thonerde als letzterer, der reicher an Kieſelerde iſt. Doch beträgt auch im fetten Thon gewöhnlich die Kieſelerde dem Gewichte nach mehr, als die Alaunerde. Dem Thone ſind auch noch andere Subſtanzen beigemengt, wie gröberer oder fei-

nerer Kies- oder Feldſpathſand, Kalk, Bruchſtücke von Conchilien, Gyps, Bittererde, Metallkalke, vorzüglich Eiſen- und Braunſteinoxyd, dann Schwefelkieſe ꝛc.; auch iſt er meiſt mit Erdharz durchdrungen, von welchem ſeine bläuliche Farbe kommt. Von einem Theil dieſer Beimengungen wird der Thon durch dieſe oder jene Vorbereitung, z. B. Schlämmen, Zerſchneiden, Ausſtellen an der Luft ꝛc., befreit, und das Erdharz wird beim Brennen zerſtört. Je weniger der Thon von fremden Beimengungen enthält, um ſo vorzüglicher iſt er; aus einem fetten Thon läßt ſich leicht ein magerer machen, aber nicht umgekehrt. Ein guter Thon muß ſich ſanft anfühlen, viel von dem Waſſer, womit er befeuchtet wird, aufnehmen, aber nicht durchſickern laſſen (daher man ihn zum Ausſchlagen der Baſſins und dgl. verwendet), ſondern damit anſchwellen und einen zähen gleichförmigen Teig darſtellen, der ſich in allerlei Geſtalten bilden läßt, beim Trocknen ſich zwar ſtark zuſammen zieht (ſchwindet), ohne jedoch dabei die Form bedeutend zu verändern. Wenn die daraus geformten Gefäße vorher an der Luft ausgetrocknet, der Glühhitze übergeben werden, ſo erhärten ſie, ohne zu reißen, zu ſchmelzen oder ſich ſtark zu färben und erlangen bei ſtarker Hitze eine ſolche Härte, daß ſie am Stahle Feuer geben. Die gemeine Töpferwaare wird aus gewöhnlichem Thon, gewöhnlich mit Zuſatz von Sand ꝛc., damit ſie nicht ſchwinde, bereitet, der wegen ſeines Kalkgehalts nicht ſtark gebrannt werden darf. Damit dieſe Gefäße die Feuchtigkeit nicht durchſchwitzen laſſen, müſſen ſie einen glaſigen Überzug (Glaſur) erhalten, wozu gewöhnlich Bleioxyd angewendet wird. Die bleihaltige Töpferglaſur iſt ein genaues Gemenge aus Bleiglätte und Thon und muß ſtark genug geglüht werden, damit ein wahres Bleiglas entſtehe, das ſich mit der Thonmaſſe ſelbſt vereinigt. Irdenes Geſchirr mit ſolcher Glaſur leidet nicht von ſauren Speiſen und ſelbſt Brühen mit Eſſig, Zitronenſaft, auch ſaure Getränke greifen, wenn ſie in ſolchen ſtehen oder gekocht werden, die Glaſur entweder gar nicht an, oder löſen ſo unbedeutend davon auf, daß davon kein Nachtheil für die Geſundheit entſtehen kann. Nur wenn die Bleiglaſur ſchlecht bereitet, d. h. mit zu wenig Thon eingeſchmolzen wird, oder wenn ſo ſchwaches Feuer gegeben wurde, daß keine vollſtändige Verglaſung erfolgte, können die in ſolchen Gefäßen gekochten Speiſen einen Bleigehalt bekommen. Ziegel und Backſteine erhalten keine Glaſur und werden, nachdem ſie lufttrocken geworden, ſo ſtark gebrannt, als ſie es vertragen. Die Schmelztiegel werden aus einem ſolchen Thon bereitet, der ganz frei von Kalk iſt, und der noch einen Zuſatz von Sand oder fein gepochten Tiegelſcherben bekommt. Glaſur bekommen ſie nicht, weil dieſe beim Gebrauch der Tiegel im heftigen Feuer reißen würde; ſie iſt aber auch für ihre Beſtimmung, zu Proceſſen auf dem trocknem Wege nicht erforderlich. Die ſchönſte aller gebrannten Thonmaſſen iſt das Porcellan; es wird aus einer ſehr reinen Thonart (Porcellanerde) bereitet, die zur Verhütung des Schwindens einen Zuſatz von Kieſelerde bekommt, und die, da Thon- und Kieſelerde für ſich allein nicht in den erſten Anfang der Schmelzung (Zuſammenſinterung) geräth, auch noch eines Flußmittels, z. B. Gyps, Schwerſpath, Feldſpath ꝛc. bedarf. Die aus einer ſolchen Maſſe verfertigten

Gefäße erleiden beim Brennen in der ſtarken Glühhitze den Anfang der Verglaſung (Zuſammenſinterung), ohne ihre Geſtalt zu verlieren, ſind alſo ſelbſt ohne Glaſur vollkommen waſſerdicht. Um jedoch dem Porcellan eine glatte Oberfläche zu geben, bekommt es eine Glaſur, welche aber als Flußmittel kein Metalloxyd enthalten darf, ſondern reines Erdenglas ſeyn muß. Sie beſteht aus denſelben Materialien, als die Porcellanmaſſe ſelbſt; nur enthält ſie das Flußmittel in größerer Menge. Die Glaſur wird fein gemahlen und mit Waſſer zu einer trüben Brühe angemengt, in welche nun die vorher ſo weit gebrannten Gefäße, daß ſie ihre Poroſität noch beibehalten haben, eingetaucht werden, wodurch ſie auf der ganzen Oberfläche mit den Stäubchen der Glaſur gleichmäßig bedeckt erſcheinen. Wieder getrocknet, werden die Gefäße nun zum zweitenmale vollkommen gar gebrannt, wobei die innere Maſſe nur ſo weit in den erſten Anfang der Schmelzung geräth, daß ſie dicht wird, dagegen die Glaſurmaſſe völlig in Fluß kommt, einen glatten Überzug bildet und ſich mit der innern Maſſe vereinigt. Das Porcellan iſt ſchneeweiß, ſehr dicht (hat nicht die Poroſität der gemeinen Töpferwaare), hart, ſo daß es am Stahl Funken gibt, undurchſichtig (nur an dünnen Stellen durchſcheinend), auf dem Bruche glatt, doch matt, nicht glaſig glänzend und ſeine ſpiegelnd glatte Glaſur geht, wie man auf dem Bruche ſieht, ſtetig in die innere Maſſe über. Dabei iſt es im ſtärkſten Ofenfeuer unſchmelzbar und verträgt Abwechſelung von Hitze und Kälte ziemlich gut, ohne zu reißen. Mit dem Namen Steingut belegt man eine gebrannte Thonmaſſe, welche nach Art des Porcellans im Feuer dicht geworden iſt, doch auf dem Bruche minder glatt erſcheint als das Porcellan und die Glaſur dadurch erhält, daß man die windtrocknen und bei ſchwachem Feuer verglühten Gefäße entweder mit einer Kochſalzlöſung benetzt und dann gar brennt, oder indem man während des Starkbrennens Kochſalz in den Ofen wirft. Das Kochſalz wird bei der hohen Temperatur von dem noch immer etwas waſſerhaltigen Thon zerſetzt, das Natrum dient dieſem als Flußmittel und die Salzſäure geht davon. Das Steingut wird von ſehr verſchiedener Farbe, blau, ſchwarz, braun, dann auch von ſehr verſchiedenem Grade der Härte und Feinheit, verfertigt. Die Fayence oder Majolica, auch unächtes Porcellan genannt, wird aus einem beſſeren Thon, als die gemeine Töpferwaare iſt, verfertigt und auf dieſelbe Weiſe, wie das Porcellan, mit einer Glaſur überzogen. Dieſe Glaſur beſteht aus Zinn- und Bleioxyd mit Borax, Kieſelerde ꝛc. verſetzt, und bildet einen emailartigen Überzug. Die Fayence wird in dem gewöhnlichen Sprachgebrauch mit Steingut verwechſelt; beide laſſen ſich indeſſen leicht unterſcheiden, indem die Bruchflächen vom Fayence an der Zunge kleben, die vom Steingut aber nicht. Das Fayence erſcheint weiß, wenn es auch aus einer ſtark gefärbten Thonmaſſe geformt iſt, weil dieſe durch die undurchſichtige, emailartige Glaſur bedeckt wird. Die Waaren aus zuſammengeſintertem Thon haben vor jenen aus blos erhärtetem Thon (gemeine Töpferwaare) den großen Vorzug, daß ſie vollſtändig waſſerdicht ſind, daß ihre Glaſur wegen der großen Härte nicht leicht abnützt und ganz unſchädlich iſt; haben aber als Kochge-

ſchirr den bedeutenden Nachtheil, daß ſie ſchnelle Abwechslungen der Temp., ohne zu ſpringen, nicht ertragen. Die Farben der Töpferwaaren können, weil ſie eingebrannt werden müſſen, nicht aus dem organiſchen Naturreiche ſeyn, ſondern ſie ſind außer der Kohle ausſchließlich Metalloxyde. Im letzten Fall ſind ſie mit einem Flußmittel in die eigentliche Glaſur bei einem ſchwächern Emailfeuer einzubrennen. Ächtes Fayence kann nur auf der Glaſur bemalt ſeyn.

Der reinen Thonerde oder dem reinen Alaunerdehydrat kommt die bindende Eigenſchaft des Thons eigentlich nicht zu; daher hat ſchon Storr (Crells chem. Ann. 1784. 1. St. S. 5) eine beſondere Erde in dem Thon angenommen, von welcher die bindende Eigenſchaft abhänge, und die er mit dem Namen Binderde bezeichnete. Meyer (Gehl. neues J. der Chemie 1806. 6 B. S. 101) glaubt die Urſache der Bildbarkeit des Thons einer darin befindlichen vegetabiliſchen Subſtanz zuſchreiben zu müſſen. Nach Gehlen ſcheint dieß jedoch der Fall nicht zu ſeyn, ſondern er glaubt vielmehr, daß der ganze reine Thon, mechaniſch eingemengte Theile abgerechnet, eine beſondere Subſtanz ſey, worin der unorganiſche Stoff ſich in einem Zuſtand befindet, der ihn fähig macht, eines Theils, unter gewiſſen Umſtänden Erſcheinungen organiſcher Subſtanzen zu zeigen, und andern Theils, durch fortſchreitende Zerſetzung in der Vegetation wirklich in organiſche Gebilde überzugehen. Denn der Thon nach Auflockerung durch mechaniſche Mittel iſt für ſich zur Vegetation geſchickt. Einige Chemiker glaubten, daß die Thonerde durch gewiſſe chemiſche Behandlung in Kieſelerde verwandelt werde; genau angeſtellte Verſuche haben indeſſen bewieſen, daß dieſe Verwandlung noch ſehr problematiſch ſey. Indeſſen ſcheint Manches dafür zu ſprechen, daß beide Erden ſich in einander verwandeln laſſen, zumal da die Alaunerde in vielen Steinen eben ſo hart und eben ſo unauflöslich in Säuren iſt, als die Kieſelerde, und gleich dieſer dann erſt durch Aufſchließen mit Kali in Säuren auflöslich wird.

Die Alaunerde beſteht aus einem eigenthümlichen Metall, dem Alumium und Sauerſtoff. Das Alumium wird erhalten, wenn man Chloralumium und Kalium mit einander in einem Tiegel erhitzt, wo nach dem Erkalten ſich eine ſchwarzgraue geſchmolzene Maſſe findet, aus Chlorkalium und Alumium beſtehend, aus welcher nach Wegnahme des Chlorkaliums mit kaltem Waſſer das Metall rein zurückbleibt. Der Vorgang in dieſem Proceß iſt ſehr einfach; das Kalium verbindet ſich nehmlich mit dem Chlor des Chloralumiums zu Chlorkalium, wodurch das Alumium in Freiheit geſetzt wird. Das Alumium ſieht wie pulverförmiges Platin aus, nimmt aber unter dem Polirſtahl einen vollkommen weißen Metallglanz an und läßt ſich zu glänzenden Flittern zuſammendrücken. Es iſt unſchmelzbar. Bis zum Glühen erhitzt, entzündet es ſich an der Luft und verbrennt zu einer halbgeſchmolzenen harten Maſſe, welche Alaunerde iſt. Verbrennt das Alumium in Sauerſtoffgas, ſo verbreitet es einen faſt unerträglichen Lichtglanz. In der Kälte wird es von den Säuren nicht, wohl aber in der Wärme angegriffen, wobei es auf Koſten des Waſſers ſich oxydirt und Waſſerſtoffgas entbunden wird. Im Schwefel- und

Phosphorgaſe entzündet ſich das bis zum Glühen erhitzte Alumium, wobei letzteres ſich in Schwefel- und Phosphoralumium verwandelt. Beide Verbindungen zerfallen bei Berührung mit Waſſer in Schwefel- oder Phosphorwaſſerſtoffgas und Alaunerde (Aluminiumoxyd).

Die reine Alaunerde iſt noch nicht als Arzneimittel aufgenommen worden, obwohl ſie in mehreren Fällen ein wirkſames Heilmittel zu ſeyn ſcheint. Von den Thonarten ſind mehrere in den Apotheken aufgenommen worden, wohin folgende gehören: 1.) Die Bolararten, worunter man diejenigen Thonarten verſteht, die zwiſchen den Fingern ſchlüpfrig ſind, im Munde zerfließen und aus Alaunerde, weniger Kieſelerde und Eiſenoxyd beſtehen. Der weiße Bolus kommt in Geſtalt länglicher Stücke oder auch in großen, eckigen Maſſen vor; der rothe Bolus kommt in Stücken, die dem weißen ähnlich ſind, zu uns. Dieſe Bolarerden brachte man in vorigen Zeiten in runde Formen, beſtempelte ſie und brachte ſie unter die Arzneimittel. 2.) Armeniſcher Bolus, hat eine rothe, ſtark ins Gelbe fallende Farbe, iſt fettig anzufühlen und hängt ſehr an der Zunge. Mit Säuren brauſt er nicht auf. 3.) Der Rothſtein oder die Röthelkreide iſt ein verhärteter Bolus, von dunkelrother Farbe, faſt ſo hart wie ein Stein und färbt ſtark ab.

Ammoniacum. Alkali volatile. Ammoniak. Flüchtiges Alkali.

Das Ammoniak unterſcheidet ſich von den übrigen Alkalien durch ſeinen lebhaften, ſtechenden Geruch und ſeine große Flüchtigkeit, indem es ſich ſchon bei gelinder Wärme verflüchtigen läßt. Das Ammoniak entwickelt ſich aus mehreren organiſchen, vorzüglich thieriſchen (alſo ſtickſtoffhaltigen) Stoffen während ihrer Zerſetzung durch Feuer, theils während ihrer Zerſetzung durch Fäulniß. Die Entſtehung des Ammoniaks erfolgt aus ſeinen Beſtandtheilen, dem Stick- und Waſſerſtoff, vorzüglich dann leicht, wenn ſich beide treffen, indem ſie ihre alten Verbindungen verlaſſen. Dieß iſt nun der Fall bei der trocknen Deſtillation und der Fäulniß ſtickſtoffhaltiger Subſtanzen, dann aber auch bei Behandlung des Zinns mit ſchwach gewäſſerter Salpeterſäure; das Zinn entzieht nemlich der Salpeterſäure und dem Waſſerſtoff den Sauerſtoff; der aus der erſteren (von der ein Theil ganz desoxydirt wird) freiwerdende Stickſtoff verbindet ſich im Entſtehungsmomente mit dem zu gleicher Zeit aus dem letzteren freiwerdenden Waſſerſtoff zu Ammoniak, welches ſich mit der noch unzerlegten Salpeterſäure verbindet, aber aus der rückſtändigen Maſſe durch Zuſammenreiben mit Ätzkali als Ammoniakgas entbunden werden kann. Unmittelbar verbinden ſich Waſſerſtoffgas und Stickſtoffgas nicht mit einander zu Ammoniak; wenn aber angefeuchtete Eiſenfeilſpäne in einer Stickſtoffgasatmoſphäre ſtehen oder mit Salpeterſäure zuſammentreffen, ſo erfolgt ebenfalls Ammoniakerzeugung. Mehrere Pflanzen, z. B. Chenepodium vulvaria, entwickeln während ihres Wachsthums freies Ammoniak und mehrere officinelle deſtillirte Waſſer, wie z. B. von Lindenblüthen, Iſop u. m. a., enthalten Am-

moniak. Viele Blumen, ſelbſt die wohlriechendſten, hauchen es aus. Das durch trockne Deſtillation erhaltene Ammoniak iſt mit Kohlenſäure und ſtets auch noch mit empyreumatiſchem Öl verbunden; man bedient ſich daher des Salmiaks, um reines Ammoniak darzuſtellen; es erſcheint dann bei der gewöhnlichen Temperatur als Gas, das über Queckſilber aufgefangen werden muß. Im Kleinen dienen hiezu gläſerne Retorten, im Großen können aber gußeiſerne Gefäße angewendet werden. Man ſchüttet ein Gemenge von gleichen Theilen Salmiak und ungelöſchtem Kalk, (der mit Waſſer beſprengt, zu Pulver zerfallen iſt) in eine Retorte, deren Hals in ein mit Queckſilber angefülltes und mit Queckſilber geſperrtes Gefäß geleitet wird, und erwärmt die Retorte durch Lampenfeuer. Das Ammoniakgas entwickelt ſich ſchnell, drängt das Queckſilber aus dem Gefäß und füllt ſtatt deſſen daſſelbe an. Der Salmiak braucht zu ſeiner Zerſetzung nur die Hälfte ſeines Gewichts Kalks; um aber die Berührungspunkte zwiſchen den zwei pulverigen nicht flüſſig werdenden Subſtanzen zu vermehren, mithin die Gasentbindung zu beſchleunigen, iſt es zweckmäßig, den Kalkzuſatz bis zu gleichem Gewicht des Salmiaks zu vermehren. Der Salmiak beſteht aus Ammonium (metall) und Chlor, iſt alſo Chlorammonium; wird er nun der Einwirkung der Kalkerde ausgeſetzt, ſo ſtrebt das metalliſche Radikal derſelben, das Calcium, ſich mit dem Chlor zu verbinden, tritt daher ſeinen Sauerſtoff an 1 Doppelat. Waſſerſtoff des Ammoniums ab, ſo daß aus beiden Waſſer entſteht; das Ammonium aber, welches durch den Verluſt von 1 Doppelat. Waſſerſtoff zu Ammoniak geworden iſt, geht nun als Gas über. Der Rückſtand in der Retorte beſteht folglich aus Chlorcalcium mit Überſchuß an Kalkerde, wovon erſteres durchs Auslaugen getrennt werden kann.

Das Ammoniakgas iſt ungefärbt und durchſichtig, wie die atmoſphäriſche Luft; ſein Geſchmack iſt ſcharf und kauſtiſch; doch nicht in dem hohen Grade, wie bei den feuerbeſtändigen Alkalien, wirkt auch auf die thieriſchen Subſtanzen nicht gleich dieſen zerſtörend. Der Geruch des Ammoniakgaſes iſt ſehr ſtechend, reitzend, erweckend; es iſt aber weder zum Athmen noch zur Unterhaltung der Flamme geſchickt; es iſt vielmehr ſelbſt brennbar, und obſchon es ſich nicht anzünden läßt, ſondern höchſtens auf kurze Zeit die hineingetauchte Kerzenflamme etwas vergrößert, ſo bildet doch ein Gemenge aus Sauerſtoffgas und dieſer Gasart ein durch den elektriſchen Funken entzündliches Knallgas, welches nach der Verpuffung nebſt dem gebildeten Waſſer Stickgas zurückläßt. Es wirkt auf die Pflanzenfarben und auf Säuren, wie die übrigen Alkalien. Leitet man das gasförmige Ammoniak durch eine glühende gläſerne oder porcellanene Röhre hindurch, ſo zerfällt es ganz in Stickgas und Waſſerſtoffgas, am ſchnellſten, wenn ſich in den Röhren Porcellanſcherben, oder noch beſſer Metallſtückchen (vorzüglich von Eiſen und Kupfer) befinden; die Metalle werden dabei verändert, z. B. das Kupfer gelb und weiß gefleckt, das Eiſen ſpröde, welches letztere auch wirklich Stickſtoff aufnimmt, der bei einer Auflöſung des Eiſens in Säuren als Ammoniak hervortritt. Mehrere Metalloxyde werden von dem Ammoniak unter Waſſerbildung

desoxydirt. Kohle, in gasförmiges Ammoniak gebracht, verſchluckt daſſelbe ſchnell. Bei hoher Temperatur verbindet ſich die Kohle mit dem Ammoniak, und es wird Blauſäure erzeugt. Das Ammoniakgas iſt ferner fähig, mit einer großen Menge Chlormetalle Verbindungen einzugehen. Kommt Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, Kohlenſäure, Eſſigſäure, Salzſäure, in Berührung, ſo wird es ſogleich condenſirt und bildet einen ſchneeartigen Niederſchlag. Mit den Sauerſtoffſäuren erzeugt es eigenthümliche Salze, die aus der angewandten Säure und Ammoniak beſtehen, dagegen es durch die Waſſerſtoffſäuren in Ammoniummetall verwandelt wird, das nun mit dem Radikal jener Säuren zu einem ſalzähnlichen Körper zuſammentritt. Ein Volum gasförmige Salzſäure verbindet ſich z. B. mit 1 Volum Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak (Chlorammonium). Bringt man Ammoniakgas mit Chlorgas in Berührung, ſo findet eine Entzündung mit rother Flamme ſtatt, es bildet ſich Chlorammonium, und Stickgas wird frei. Wirkt auf Chlorammonium, welches in vielem Waſſer aufgelöſt iſt, Chlorgas ein, ſo entſteht Salzſäure und gleichzeitig eine pomeranzengelbe ölartige Verbindung (Chlorſtickſtoff oder Knallchlor), welche aus 1 At. Stickſtoff und 3 At. Chlor zuſammengeſetzt iſt. Dieſe ölartige Subſtanz verpufft bei der geringſten Erſchütterung und unter anderweiten unbedeutenden Umſtänden auf die furchtbarſte Weiſe. Mit Jod, den Oxyden von Silber, Gold und Platin entſtehen ebenfalls ſtark verpuffende Verbindungen. Bei einer Temperatur von 45° unter dem Gefrierpunkt verwandelt ſich das Ammoniakgas in eine tropfbare Flüſſigkeit, die ſich auch dadurch darſtellen läßt, daß man das Ammoniakgas durch eine mit Queckſilber geſperrte Röhre leitet, eine Erweiterung derſelben mit Baumwolle umgibt, dieſe mit tropfbarer ſchwefliger S. befeuchtet, und auf dieſe einen Luftſtrom richtet. Die entſtehende ſtarke Kälte verdichtet das Ammoniakgas zur tropfbaren Flüſſigkeit, die aber über —32 ins Kochen kommt und wieder Gasgeſtalt annimmt. Das Ammoniak beſteht aus 81,13 Stickſtoff und 18,87 Waſſerſtoff. 100 Kubikzoll Ammoniakgas werden durch den electriſchen Funken zu 200 Kubikzoll eines Gemenges aus 150 Kubikzoll Waſſerſtoffgas und 50 Kubikz. Stickgas ausgedehnt, ſo daß demnach das Ammoniak als aus 1 At. Stickſtoff und 3 At. Waſſerſtoff zuſammengeſetzt anzuſehen iſt. Das Ammoniak wird, wenn es ſich noch mit 1 Atom Waſſerſtoff verbindet, in eine metallähnliche Subſtanz (Ammonium) verwandelt, die aber nicht iſolirt dargeſtellt werden kann. Wenn man, wie bei Zerſetzung des Kalis, durch eine ſchwache elektriſche Säule, Queckſilber als negativen Leiter anwendet, ſo ſetzt ſich bei dem Ammoniak ebenfalls ein metalliſcher Körper am Queckſilber ab, es entſteht ein Queckſilberamalgam von ſilberweißer Farbe und dicker butterartiger Conſiſtenz. Dieſes Amalgam verwandelt ſich aber beim Herausnehmen ſchnell, unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas, in Ammoniak, wobei das Queckſilber ſein urſprüngliches Volum wieder einnimmt. Durch Einwirkung der Elektrizität wird Waſſer zerſetzt, deſſen Sauerſtoff an dem poſitiven Leiter entweicht, während der Waſſerſtoff ſich an dem negativen Pol mit dem Ammoniak verbindet und damit das Metall bildet. Wenn man eine Quan-

tität des Ammoniumamalgams in eine Barometerröhre aufſteigen läßt, ſo wird es im luftleeren Raume zerſetzt in Ammoniakgas und Waſſerſtoffgas, und zwar in dem Verhältniß, daß man das Ammonium aus 1 Vol. Stickſtoffgas und 4 Vol. Waſſerſtoffgas zuſammengeſetzt anſehen kann. Eine dem Queckſilberamalgam ähnliche Verbindung ſcheint von Kupferfeilſpähnen gebildet werden zu können. Werden nehmlich Kupferſpähne in reinem ſauerſtofffreiem Ammoniakgas erhitzt, ſo abſorbiren ſie dieſes Gas (oder vielleicht die Beſtandtheile dieſes Gaſes in dem veränderten Verhältniſſe), und nehmen eine helle Farbe an, ohne den Metallglanz zu verlieren; an der Luft wird dieſe Verbindung ſchnell in blaues Kupferammoniak verwandelt, wobei ſie Sauerſtoff und Stickſtoff aufnimmt. Durch Waſſer wird das Ammonium unter Waſſerſtoffgasentwicklung in Ammoniak verwandelt; das Waſſerſtoffgas nimmt aber hiebei ſeinen Urſprung nicht, wie bei den Metallen der übrigen Alkalien der Fall iſt, aus dem Waſſer, ſondern von dem Ammoniummetall ſelbſt, welches nun durch den Verluſt von Waſſerſtoff wieder zu Ammoniak zurückkehrt. Eben ſo entſteht, wie ſchon mehrmals erwähnt worden, Ammoniummetall, wenn Waſſerſtoffſäuren mit Ammoniak zuſammenkommen, wo der Waſſerſtoff der Säure an das Ammoniak tritt, es in Metall verwandelt, das ſich nun mit dem Radikal der Säure zu einer ſalzartigen Subſtanz verbindet. Das Ammonium iſt zuſammengeſetzt aus 1 Doppelatom Stickſtoff und 4 Doppelatom Waſſerſtoff, und beſteht hieraus berechnet aus 78 Stickſtoff und 22 Waſſerſtoff.

Das Ammoniak wird in Waſſer aufgelöſt als wäſſeriges Ammoniak unter der Benennung Salmiakgeiſt, flüſſiges Ätzammoniak (Spiritus salis ammon. caustic., Liquor Ammonii caustici, Alkali fluor, Ammonia pura liquida) in den Apotheken aufbewahrt. Die Verwandtſchaft des Ammoniakgaſes zum Waſſer iſt ſehr ſtark; Eis, in Ammoniakgas gebracht, ſchmilzt augenblicklich; es abſorbirt das Gas, und die Temperatur deſſelben wird beträchtlich niedriger. Kaltes Waſſer abſorbirt dieſes Gas augenblicklich unter Temperaturerhöhung, und kann die Hälfte ſeines Gewichts davon aufnehmen. In einem mit Ammoniakgas gefüllten weiten Glaſe ſteigt das Waſſer ſo ſchnell, wie im leeren Raume auf, wobei das Glas meiſtentheils durch den heftigen Stoß der Waſſerſäule zerſchlagen wird. Um eine geſättigte Auflöſung des Ammoniakgaſes in Waſſer darzuſtellen, muß man das Gas bis auf den Boden des Gefäßes leiten und es ſo lange einſtrömen laſſen, als das Waſſer davon auflöſen kann. Die gewöhnlichſte Methode, den Salmiakſpiritus darzuſtellen, iſt folgende: Ein Theil gebrannter Kalk wird mit einer hinreichenden Menge heißen Waſſers beſprengt, damit er in Pulver zerfalle. Dieſes Kalkpulver kommt nun in eine Retorte, in welche hierauf noch 1 Theil zerriebener Salmiak und 4 Th. Brunnenwaſſer geſchüttet werden. Nachdem dann möglichſt ſchnell eine weite Vorlage, die 1 Th. Waſſer enthält, luftdicht mit naſſer Schweinsblaſe anlutirt worden iſt, werden bei nach und nach verſtärktem Feuer 2 Theile abdeſtillirt, ſo daß nach beendigter Arbeit der Inhalt der Vorlage 3 Theile ausmacht. Man kann auch

den Kalk mit Waſſer zu einem Brei anrühren, dieſen in die Retorte gießen, hierauf den geſtoßenen Salmiak hinzuſetzen und, nachdem das Gefäß ſtark umgeſchwenkt worden, wie angegeben, verfahren. Dieſe Methode hat das Unbequeme, daß die Entbindung des Ammoniaks ſo ſchnell erfolgt, daß die größte Eile des Arbeiters einen Verluſt dieſes flüchtigen Geiſtes nicht verhindern kann; dabei gewinnt das zurückbleibende Chlorcalcium eine Felſenfeſtigkeit, die es ſchwer macht, es ohne Verluſt der Retorte herauszubringen. Etwas leichter geht die Ablöſung und Trennung des Chlorcalciums von ſtatten, wenn dem eingeſetzten Gemenge eine verhältnißmäßige Portion Kochſalz zugeſetzt wird; aber alle Schwierigkeiten werden dennoch nicht beſeitigt, und die Arbeit bleibt immer noch ſehr beſchwerlich. Zweckmäßiger bleibt es daher, das Ammoniak aus einem trocknen Gemenge aus Kalkerde und Salmiak gasförmig zu entbinden und in die beſtimmte Menge Waſſer zu leiten, indem der Salmiak auch durch trocknen Kalk vollſtändig zerſetzt wird, nur nimmt, da zuletzt bis zum Glühen des Retortenbodens verſtärkte Hitze gegeben werden muß, das Deſtillat bisweilen einen brandigen Geruch an. Wird jedoch das Gemenge aus Kalkerde und Salmiak etwas befeuchtet, ſo erfolgt die Entbindung des Ammoniakgaſes ſchon bei geringer Hitze, und man erhält ein untadelhaftes Produkt. Geiger nimmt auf 1 Pfund Salmiak 1¼ Pfund gebrannten Kalk, löſcht denſelben zuvor mit dem dritten Theil ſeines Gewichts Waſſer zu einem Pulver, bringt das Ganze in eine gläſerne Retorte und benetzt es noch mit Waſſer, jedoch nur mit ſo viel, daß das Ganze nicht breiartig wird, ſondern ſich bei tüchtigem Umſchütteln nur in Klumpen ballt. Die Retorte wird in ein Sandbad geſetzt und an den Hals derſelben ein gewöhnlicher tubulirter Kolben mit einem Teig von Mehl oder mit feuchter Blaſe als Vorlage dicht angekittet, in deſſen Tubulus eine heberförmig gebogene Glasröhre mit einem kurzen und einem langen Schenkel eingekittet wird, daß der kürzere Schenkel derſelben bis nahe an den Boden der Vorlage reicht, jedoch ſo, daß er von der überdeſtillirenden tropfbaren Flüſſigkeit 1—2 Zoll entfernt iſt, während der länger ausgehende Schenkel in eine lange Flaſche hinabſteigt, in der ſich 1¼ Pfund Waſſer befinden. Dieſe Vorlagflaſche muß hier beſonders hoch, und die Röhre 6—10 Zoll unter Waſſer getaucht ſeyn; auch muß ſie kalt gehalten werden. Die Deſtillation wird ſo lange fortgeſetzt, als ſich Ammoniak entwickelt, worauf man ſo viel deſtillirtes Waſſer noch zuſetzt, daß mit Einſchluß des in den tubulirten Kolben tropfbar übergegangenen Deſtillats das Gewicht der ganzen Flüſſigkeit 3 Pfund beträgt. Der Rückſtand in der Retorte bleibt, wenn die Befeuchtung gut getroffen iſt, in derſelben Form liegen, und kann leicht herausgeſchüttet werden. Bei dieſer Vorrichtung kann, wenn auch wegen aufhörender Gasentwicklung in dem Apparate ein luftleerer Raum entſtehen ſollte, die Flüſſigkeit aus der Vorlagflaſche nur in den tubulirten Kolben, der das tropfbar übergehende Deſtillat enthält, gedrückt werden, ſo daß alſo dadurch kein Nachtheil herbeigeführt wird. Der Rückſtand in der Retorte beſteht aus Chlorcalcium und Kalk, kann leicht herausgeſchüttet und auf reines Chlorcalcium benutzt werden. Die Bereitung der Ätzammoniakflüſſigkeit läßt

ſich auch ſehr zweckmäßig in einer gewöhnlichen Deſtillirblaſe, die jedoch mit einem zinnernen Helme und einem zinnernen Kühlrohre verſehen ſeyn muß, vornehmen. Man löſcht nach Lange (Praktiſche Erfahrungen S. 43) den gebrannten Kalk (1 Th.) in der Blaſe ſelbſt, indem man zugleich den Helm darauf ſetzt. Durch die ſich entbindenden heißen Dämpfe wird die Blaſe von allem fremdartigen Geruch gereinigt. Hierauf iſt an die untere Mündung des Kühlrohrs eine knieförmige Röhre von Weißblech mit naſſer Schweinsblaſe anzulutiren, welche bis auf den Boden der die vorgeſchriebene Menge (1 ½ Theil) Waſſer enthaltenden Vorlage reicht, an welcher letzterer mit einem Papierſtreifen bemerkt werden muß, wie viel überdeſtillirt werden darf. Hat ſich die Blaſe etwas abgekühlt, ſo bringt man den Salmiak (1 Theil) und das Waſſer (4 Th.) hinein und rührt das Ganze gut durcheinander, verſtreicht die Fugen mit einem auf grobe Leinwand geſtrichenen dicken Mehlkleiſter und legt noch Streifen naßgemachter Blaſe darüber, die mit Bindfaden gut zu befeſtigen ſind. Damit das Ammoniakgas den Helm nicht ſo leicht abwerfe, beſchwere man ihn mit einem halben Zentnergewicht und befeſtige ihn noch außerdem mit Stricken an die Griffe der Blaſe. Die Vorlage darf wegen der anfangs ſehr heftig ſich entbindenden Dämpfe von Ammoniakgas nicht gleich von Anfang an luftdicht verſchloſſen werden, ſondern erſt dann, wenn die erſten 4 Unzen Flüſſigkeit übergegangen ſind, iſt die vorher nur loſe angelegte Schweinsblaſe mit Bindfaden zu befeſtigen. Das Feuer unter der Blaſe braucht nur mäßig unterhalten zu werden, muß aber ſogleich beginnen, nachdem der Salmiak zugeſchüttet worden iſt, weil ſich ſonſt der Kalk auf dem Boden der Blaſe feſtſetzt und Stoßen, ſo wie ungleichmäßiges Entweichen des Ammoniakgaſes verurſacht. Die Deſtillation wird beendigt, wenn das Deſtillat in der Vorlage 3 Th. beträgt. Nach beendigter Arbeit gießt man etwas Waſſer in die Blaſe, bringt den Inhalt in einen leinenen Spitzbeutel, und dampft das Filtrat in einem eiſernen Keſſel zur Trockne ab. Das auf dieſe Weiſe gewonnene Chlorcalcium kann zur Darſtellung des abſoluten Alkohols oder zum anderweitigen Gebrauch verwendet werden. Das wäſſerige Ammoniak beſitzt bis auf die Form, die Eigenſchaften des gasförmigen; vollkommen geſättigt hat es ein ſpec. G. von 0,872; bei großer Kälte nimmt das Waſſer noch etwas über die Hälfte ſeines Gewichts vom Ammoniakgaſe auf, ſo daß das ſpec. Gew. bis auf 0,850 ſinkt. Flüſſiges Ammoniak iſt leichter, als Waſſer, und je leichter es iſt, deſto mehr enthält es Ammoniak. Das officinelle wäſſerige Ammoniak beſitzt gewöhnlich eine Eigenſchwere von 0,965—0,975. Der Geruch deſſelben iſt gleich dem Ammoniakgaſe eigenthümlich durchdringend, daher es als ſtarkes Riechmittel und Belebungsmittel bei Ohnmachten Hülfe leiſtet. Sein Geſchmack iſt ſcharf laugenhaft, ſo daß es auf der Zunge und Haut Blaſen zieht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht daraus Ammoniak; es kommt bei + 36° R. ins Kochen und das Gas verfliegt; dieſer Siedpunkt ſteigt höher und höher, je weniger geſättigt das flüſſige Ammoniak iſt. In ſtarker Kälte erſtarrt es zu einer gallertartigen Maſſe, bei langſamer Erniedrigung der Temperatur bi zum Gefrierpunkte ſchießt es in langen Nadeln an. Das wäſſerige Ammoniak löſt meh-

rere Metalloxyde auf, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zink, Wismuth ꝛc.; wird es daher den metalliſchen Auflöſungen im Übermaße zugeſetzt, ſo löſt es das zuerſt gefällte Oxyd wieder auf. Das metalliſche und oxydirte Kupfer löſt ſich mit blauer Farbe in dem Salmiakgeiſt auf, und dieſe Auflöſung kann kryſtalliſiren (ſ. Cuprum). Das Nickeloxyd gibt gleichfalls mit dem wäſſerigen Ammoniak eine blaue Auflöſung, und in Berührung mit den Oxyden des Queckſilbers, Bleies und Braunſteins erleidet das Ammoniak eine Zerſetzung, indem deſſen Waſſerſtoff mit dem Sauerſtoff der Oxyde Waſſer bildet, der Stickſtoff aber als Gas entweicht. Thieriſche Subſtanzen werden vom Ammoniak nur wenig verändert oder angegriffen, nur einige wenige werden davon aufgelöſt.

Die Ammoniakſalze ſind farblos, haben einen ſtechend ſalzigen Geſchmack, ſind alle in Waſſer, zum Theil auch in Alkohol löslich, verflüchtigen ſich im Feuer entweder ohne Zerſetzung (Salmiak), oder ſie werden zerlegt (phosphorſaures Ammoniak). Sie bilden mit Salzen, die fixe Baſen enthalten, gerne Doppelſalze. Mit fixen Alkalien oder Kalkerde zuſammengerieben, entwickeln ſie bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak; in der Hitze werden ſie durch jede fixe Baſe zerlegt. Die Ammoniakſalze, die mit Sauerſtoffſäure entſtehen, können ohne Waſſer nicht beſtehen. Wird eine mit Salpeter-, Salz- oder Eſſigſäure befeuchtete Röhre nahe über eine Subſtanz gebracht, welche Ammoniak aushaucht, aber in ſo geringer Menge, daß es nicht mehr durch den Geruch erkannt werden kann, ſo entſteht noch ein leichter Rauch um die Röhre von ſich verdichtetem Salze. Nach Jonnſton (Centr. B. 1832 S. 255) läßt ſich Ammoniak in ſauren Auflöſungen daran erkennen, daß, wenn man ſchwefelſaures Eiſenoxyd zuſetzt, dann das Ganze zur Trockne abdampft und mit ein wenig Waſſer hinſtellt, ſchwefelſaures Ammoniak-Eiſen mit purpurner Farbe in regelmäßigen Oktaëdern kryſtalliſirt. Eine gut bereitete Ammoniakflüſſigkeit muß hell, klar und farblos ſeyn, auch keinen empyreumatiſchen Beigeruch beſitzen, welcher dann entſteht, wenn der Salmiak oder der gebrannte Kalk mit irgend einer verbrennlichen Materie gemengt geweſen ſeyn ſollte, oder wenn ſtatt des Salmiaks vorher geröſtetes ſchwefelſaures Ammoniak zur Ausſcheidung des Ammoniaks verwendet worden iſt, das noch empyreumatiſches Öl enthält. Sie darf, außer Ammoniakgas und Waſſer, nichts Fremdartiges enthalten, muß ſich daher in der Wärme gänzlich verflüchtigen. Enthält ſie Kohlenſäure, ſo bewirkt hinzugeſetztes Kalkwaſſer eine milchige Trübung, und zugetröpfelte verdünnte Schwefelſäure verurſacht ein Aufbrauſen; ein geringer Gehalt an Kohlenſäure macht jedoch das Präparat nicht verwerflich; denn ſo wie der Salmiakgeiſt nur einige Minuten der Luft ausgeſetzt geweſen iſt, ſo muß nothwendig das Ammoniak Kohlenſäure daraus angezogen haben. Es entſteht dann auch, wenn man ihn mit Alkohol vermiſcht, eine milchige Trübung von ſich ausſcheidendem kohlenſaurem Ammoniak. Zuweilen finden ſich auch Spuren von Salmiak oder Kochſalz, ſo wie von ſchwefelſauren Salzen in der Ammoniakflüſſigkeit, die bei der Deſtillation mit übergegangen ſind, oder dadurch hineingebracht worden ſeyn können, daß nicht deſtillirtes, ſondern gemeines Brunnenwaſſer vorgeſchlagen worden. Es ent-

ſtehen dann durch hineingetröpfelte Silberſalpeterlöſung und Barytſalzauflöſungen weiße Niederſchläge. Wird die Ammoniakflüſſigkeit mit Salzſäure beinahe geſättigt und dann mit ſauerkleeſaurem Ammoniak verſetzt, ſo entſteht, wenn Kalk oder ein Kalkſalz vorhanden war, ebenfalls ein weißer Niederſchlag von ſauerkleeſaurer Kalkerde. Übrigens dürfen durch Schwefelwaſſerſtoffgas, und Kaliumeiſencyanür keine Färbungen oder Niederſchläge darin entſtehen, gegentheils ſonſt Metallverunreinigungen vorhanden ſind. Iſt die Ätzammoniakflüſſigkeit aus einer Deſtillirblaſe abgezogen worden, ſo iſt ſtets etwas Zinnoxydul in ihr aufgelöſt, welches ſich aber mit der Zeit als Zinnoxyd niederſchlägt; ſo lange es noch aufgelöſt iſt, bringt zugeſetzte Goldauflöſung in der mit Salzſäure geſättigten Flüſſigkeit einen purpurfarbigen Präcipitat oder eine dergleichen Trübung hervor.

Eine Miſchung aus 2 Theilen officinellen Alkohol (Spiritus vini rectificatissimus) mit 1 Theil Ätzammoniakflüſſigkeit gibt den weinigen Salmiakgeiſt, die weinige Ammoniakflüſſigkeit (Liquor Ammonii vinosus, Spiritus salis ammoniaci vinosus), die in ihren Eigenſchaften mit der wäſſerigen Ammoniakflüſſigkeit übereinkommt und ſich nur durch ihren ſchwächern Geruch und Geſchmack von ihr unterſcheidet.

Werden in 12 Unzen Alkohol drei Drachmen Anisöl aufgelöſt und dieſer Auflöſung dann 3 Unzen Ammoniakflüſſigkeit zugeſetzt, ſo erhält man die anishaltige Ammoniakflüſſigkeit (Liquor Ammonii anisatus. Spiritus salis ammoniaci anisatus). Die Auflöſung des Öls in dem Alkohol muß vollſtändig erfolgt ſeyn, ehe die Ammoniakflüſſigkeit zugeſetzt wird. Dieſes Präparat beſitzt eine hellgelbliche Farbe und iſt klar und durchſichtig. In Waſſer getröpfelt, macht ſie dieſelbe durch die ſich abſcheidenden Öltheilchen milchig. Auch in der Kälte ſcheidet ſich das Öl aus, und bildet durch die ganze Flüſſigkeit feine Kryſtalle, die aber in der Wärme wieder verſchwinden. Die frühere Bereitung des anishaltigen Ammoniakgeiſtes, darin beſtehend, daß von einem Gemenge aus 6 Unzen Salmiak, 12 Unzen Pottaſche, 3 Unzen Anisſaamen und 48 Unzen gewöhnlichen Weingeiſt 30 Unzen abgezogen wurden, lieferte ein Präparat, das ſich von den nach obiger verbeſſerten Vorſchrift bereiteten dadurch unterſchied, daß es ſtatt Ätzammoniak kohlenſaures Ammoniak aufgelöſt enthielt. Bleibt es einige Zeit ruhig ſtehen, ſo ſcheidet ſich aber faſt alles kohlenſaure Ammoniak in Kryſtallen aus, ſo daß am Ende faſt nur die geiſtige Auflöſung des Anisöls zurückbleibt.

Die hier und da noch gebräuchliche Fenchelammoniakflüſſigkeit (Liquor Ammonii foeniculatus) kann auf dieſelbe Weiſe, wie die Anisammoniakflüſſigkeit dargeſtellt werden, nur daß man ſtatt des Anisöls Fenchelöl in Alkohol auflöſt. Das Eau de Luce, Luzienwaſſer, wird durchs Vermiſchen einer Auflöſung von 6—10 Gran ſpaniſcher Seife und 15 Tropfen rektifizirten Bernſteinöl in 1 Unze Alkohol mit 4 Unzen Ätzammoniakflüſſigkeit bereitet. Das flüſſige flüchtigölichte Salz (sal volatile oleosum) wird nach den ältern Vorſchriften auch durch Deſtillation des Salmiaks mit Pottaſche, mehreren gewürzhaften Subſtanzen und Alkohol bereitet. Es läßt ſich aber

zweckmäßiger durchs Vermiſchen einer Löſung von 1 Scrupel Rosmarinöl und 4 Scrupel von jedem Gewürznelken-, Zimmt- und Zitronenöl in 2 Unzen Alkohol mit 1 Unze nach und nach zugeſetzter Ätzammoniakflüſſigkeit darſtellen.

Alle Präparate, die Ätzammoniakflüſſigkeit enthalten, müſſen in gut verſchloſſenen Gläſern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

Schwefel und Ammoniak verbinden ſich nicht mit einander; daher hat auch die Ätzammoniakflüſſigkeit bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf den Schwefel, die in der Hitze nur dann erfolgt, wenn ein Theil Ammoniak zerlegt, und Stickgas ausgeſchieden wird. Es iſt daher nur das Ammonium, welches mit dem Schwefel in Verbindung treten kann, mit welchem es ſich gleich den Metallen der fixen Alkalien in mehreren Verhältniſſen vereiniget. Das 1te Schwefelammonium bildet ſich, wenn man Ammoniakgas mit der Hälfte ſeines Volumens Schwefelwaſſerſtoffgas in Berührung bringt, wo der Waſſerſtoff des letztern gerade hinreichend iſt, das Ammoniak zu Ammoniummetall umzuändern, welches ſich nun mit dem Schwefel, der aus dem Schwefelwaſſerſtoff frei wird, zu erſtem Schwefelammonium vereinigt, das ſich zu einer weißen kryſtalliniſchen Materie condenſirt. Dieſelbe Verbindung entſteht auch, wenn man 1 Atom des erſten Schwefelkaliums oder Schwefelcalciums mit 1 At. Salmiak vermengt und das Gemeng in einer Retorte mit angefügter Vorlage erhitzt. In dieſem Fall erfolgt ein gegenſeitiger Austauſch der Beſtandtheile des Schwefelmetalls und des Salmiaks; das Chlor des letztern tritt an das Metall des Sulfurids, während das Ammonium des Salmiaks ſich mit dem Schwefel zu Schwefelammonium verbindet, das ſich in der kalt zu haltenden Vorlage kryſtalliſirt, das neugebildete Chlormetall aber als feuerbeſtändig in der Retorte zurück bleibt. Das Schwefelammonium riecht durchdringend nach Ammoniak und Hydrothionſäure. In flüſſiger Form kann es leicht auf die Weiſe dargeſtellt werden, daß man von einer beſtimmten Quantität Ätzammoniakflüſſigkeit die Hälfte mit Schwefelwaſſerſtoffſ. ſättigt, wo hydrothionſaures Schwefelammonium entſteht, und dieſes nun mit der andern Hälfte der Ätzammoniakflüſſigkeit vermiſcht. Das zugeſetzte Ammoniak reicht gerade hin, durch den Waſſerſtoff der in dem hydrothionſ. Ammonium enthaltenen Hydrothionſäure in Ammonium und dann durch den Schwefel der Säure in Schwefelammonium verwandelt zu werden, ſo daß jetzt das Ganze aus einer Auflöſung des erſten Schwefelammoniums beſteht. Das trockne Schwefelammonium, aus der Luft ſchnell Sauerſtoff anziehend, zerfließt zu einer rauchenden gelben Flüſſigkeit, welche aus einer höhern Schweflungsſtufe des Ammoniums und aus Ammoniak beſteht. In Waſſer löſt es ſich farblos auf und geht mit den elektronegativen Schwefelmetallen Verbindungen ein.

Das erſte Schwefelammonium geht mit der Schwefelwaſſerſtoffſäure eine Verbindung ein, die den Namen hydrothionſaures Schwefelammonium, Hydrothionſchwefelammonium erhalten hat, und ſowohl

auf trockmem als auf naſſem Wege dargeſtellt werden kann. Wenn man gleiche Volumtheile Ammoniakgas und Schwefelwaſſerſtoffgas mit einander miſcht, ſo wird die eine Hälfte des letztern dazu verwendet, das Ammoniak auf die obenerwähnte Weiſe in Schwefelammonium zu verwandeln, das nun mit der andern Hälfte Schwefelwaſſerſtoffgas zu hydrothionſaurem Schwefelammonium zuſammentritt. Dieſes ſetzt ſich auf den Wänden des Gefäßes, in welchem die Gaſe zuſammen gebracht wurden, in dünnen, durchſichtigen, farbloſen Blättchen ab, welche nach Thenard's Angabe in einer verſtopften Flaſche oft ihren Platz verändern und ſich von einer Seite zur andern ſublimiren, je nachdem das Glas von ungleichen Luftzügen berührt wird. Das kryſtalliſirte hydrothionſaure Schwefelammonium zieht in der Luft augenblicklich Feuchtigkeit an und wird, indem ſein Waſſerſtoff ſich mit dem Sauerſtoff verbindet, in zweites Schwefelammonium verwandelt, das ſich mit gelber Farbe in Waſſer auflöſt. Man wendet dieſes Präparat in flüſſiger Geſtalt als Reagens ſehr häufig an und bereitet es zu dieſem Behuf auf die Weiſe, daß man Schwefelwaſſerſtoffgas ſo lange in Ätzammoniakflüſſigkeit leitet, als es von dieſer abſorbirt wird. Das Gas iſt aus Schwefeleiſen, welches man in einem geräumigen Glaſe mit verdünnter Schwefelſäure übergießt, zu entwickeln und durch ein zweiſchenkeliges Gasleitungsrohr, welches luftdicht mittelſt eines durchbohrten Korks in der Mündung des Glaſes befeſtiget iſt, in die Ammoniakflüſſigkeit, die ſich in einem hohem Glas mit engem langem Halſe befindet, ſo zu leiten, daß der äußere Schenkel des Gasleitungsrohrs bis auf den Boden des Glaſes reicht. Die Arbeit wird beendigt, wenn die aus dem Rohr hervortretenden Gasblaſen nicht mehr verſchwinden, ſondern durch die Flüſſigkeit emporſteigen, ohne von derſelben in ihrem Umfange vermindert zu werden. Enthält das Schwefeleiſen noch metalliſches Eiſen, ſo entwickelt ſich dann auch reines Waſſerſtoffgas, welches nicht abſorbirt wird. Fängt dieſes an, ſtark nach Schwefelwaſſerſtoffgas zu riechen, ſo gilt dieß als Zeichen, daß das Ammoniak mit letzterem geſättigt ſey. Das fertige Präparat darf dem Einfluß der Luft nicht lange ausgeſetzt bleiben, ſondern muß ſofort auf mehrere kleine Gläſer gefüllt werden, die luftdicht zu verſchließen und an einem kühlen Ort aufzubewahren ſind. Das wäſſerige, hydrothionſaure Ammonium iſt eine farbloſe, unangenehm nach Hydrothionſäure riechende Flüſſigkeit, die ſich an der Luft zuerſt in zweites Schwefelammonium und dann unter Abſcheidung von Schwefel in unterſchwefligſaures Ammoniak verwandelt. So lange es noch unverändert geblieben iſt, erſcheint es völlig farblos oder doch nur ſchwachgelb gefärbt und entwickelt auf Zuſatz von Säuren brauſend Schwefelwaſſerſtoffgas, ohne dabei milchig zu werden, oder Schwefel fallen zu laſſen. Hat es aber Schwefel abgeſetzt, ſo iſt es dann als unbrauchbar zu verwerfen. Das kryſtalliſirte hydrothionſ. Schwefelammonium beſteht aus 1 At. Schwefelammonium und 1 At. Hydrothionſäure. Die Auflöſung dieſes Salzes verhält ſich im Allgemeinen gegen die Metallſolutionen, wie das Schwefelwaſſerſtoffgas, nur werden durch dieſelbe auch alle Metalle, die durch das bloße Gas nicht gefällt werden, niedergeſchlagen.

Das zweite Schwefelammonium iſt unter der Benennung flüchtige Schwefelleber (Hepar sulphuris volatile), rauchender oder flüchtiger Schwefelgeiſt (Spiritus sulphuris volatilis s. fumans Beguini), als Arzeneimittel in den Apotheken aufgenommen worden. Zur Darſtellung dieſes Präparats wird ein Gemenge aus 3 Unzen gepulverten, gebrannten Kalks, 2 Unzen Salmiak und 1 Unze Schwefelblumen in eine Retorte gegeben, an welche eine 3 Unzen Waſſer enthaltende Vorlage ſo angefügt worden iſt, daß der Hals der Retorte ſo weit hineinreicht, daß ſeine Mündung von dem vorgeſchlagenen Waſſer geſperrt werde. Die Deſtillation geſchieht dann, nach Verſchließung der Fugen mit Schweinsblaſe, bei allmählig verſtärktem Kohlenfeuer, bis nichts mehr übergeht, d. h. bis ſich keine gelbe Flüſſigkeit mehr in dem Retortenhalſe ſammelt. In der Vorlage findet ſich nun nach beendigter Operation das verlangte Präparat, welches in mehrere kleine Gläſer zu vertheilen und gegen den Luftzutritt aufs ſorgfältigſte geſchützt aufzubewahren iſt. Wird kein Waſſer vorgeſchlagen, ſo erhält man waſſerleeres Schwefelammonium, welches zwar auch flüſſig erſcheint, aber ſo flüchtig iſt, daß es nur durch ſtarke Abkühlung der Vorlage verdichtet werden kann. Beim Erhitzen des Gemengs aus Salmiak, Kalk und Schwefel wird ein Theil der Kalkerde zu Calcium reducirt, indem der Sauerſtoff derſelben ſich mit einem Theil Schwefel zu Schwefelſäure verbindet, die mit dem unzerſetzten Theil Kalkerde zu Gyps zuſammentritt; das Calcium vereinigt ſich nun, das Ammonium aus dem Salmiak verdrängend, mit dem Chlor deſſelben zu Chlorcalcium, (ſalzſaurem Kalk), und das in Freiheit geſetzte Ammonium löſt ſogleich im Entſtehungsmomente den vorhandenen Schwefel auf, bildet damit Schwefelammonium, das gasförmig in die Vorlage übergehend, von dem Waſſer zu wäſſerigem Schwefelammonium aufgenommen wird. Die Deſtillation dieſer Schwefelverbindung erfolgt leichter, wenn man dem Salmiak ſtatt Schwefel und Ätzkalk drittes Schwefelkalium zuſetzt. Eine andere Vorſchrift zur Bereitung dieſes Präparats hat Trommsdorf beſchrieben (ſ. deſſen Jour. d. Pharm. B. 23. St. 2. S. 41). Man gebe 6 Unzen Ätzammoniakflüſſigkeit und 1 Unze Schwefelpulver in ein hohes cylindriſches Glas, und laſſe ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas hineinſtrömen, bis aller Schwefel aufgelöſt iſt. Das in dieſem Proceß ſich auf Koſten des Schwefelwaſſerſtoffs bildende erſte Schwefelammonium wird durch den zugeſetzten Schwefel in zweites oder drittes Schwefelammonium verwandelt, das unfähig iſt, ſich mit der Hydrothionſäure zu einem Schwefelſalz zu verbinden. Das officinelle Schwefelammonium, die flüchtige Schwefelleber iſt eine goldgelbe Flüſſigkeit, welche an der Luft weiße Dämpfe ausſtößt und einen durchdringenden ammoniakaliſchen ſchwefelwaſſerſtoffartigen Geruch beſitzt. Das Rauchen hat ſeinen Grund in der durch den Sauerſtoff der Luft bewirkten Oxydation der flüchtigen Verbindung, wodurch ſie als Staub niedergeſchlagen wird. Auf Zuſatz von Säuren erfolgt reichliche Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas und Ausſcheidung von Schwefel, indem bei Anwendung einer Sauerſtoffſäure ſich dieſe mit dem Ammoniak zu einem Salz verbindet, während der Waſſerſtoff

des zu Ammoniak zurückgekehrten Ammoniums mit einem Antheil Schwefel zu Schwefelwaſſerſtoffgas zuſammentritt, der übrige Schwefel aber in Subſtanz ausgeſchieden wird; bei Zuſatz einer Waſſerſtoffſäure aber überläßt dieſe ihren Waſſerſtoff an den Schwefel, und ihr Radikal verbindet ſich mit dem Ammonium zu einer Chlorverbindung. Kommt die flüchtige Schwefelleber mit Schwefel in Berührung, ſo löſt ſie nach und nach noch eine große Menge deſſelben auf, verliert die rauchende Eigenſchaft und verwandelt ſich in eine ölartige Flüſſigkeit, die wahrſcheinlich die höchſte Schweflungsſtufe des Ammoniums darſtellt. Dieſes Präparat dient ebenfalls, wie das Schwefelwaſſerſtoffgas und wie das hydrothionſaure Schwefelammonium zur Entdeckung der in einer Flüſſigkeit aufgelöſten Metalle, und fällt ſelbſt diejenigen Metalle, die von der Schwefelwaſſerſtoffſäure nicht niedergeſchlagen werden. Die Niederſchläge, die dadurch entſtehen, ſind Schwefelmetalle mit Überſchuß an Schwefel. Das Schwefelammonium muß die angegebenen Eigenſchaften beſitzen und ſich vollkommen beim Erhitzen verflüchtigen. Hat es durch allmähligen Zutritt des Sauerſtoffs eine Zerſetzung erfahren, ſo iſt es durch den ausgeſchiedenen Schwefel trübe, und es entwickelt ſich daraus bei Zuſatz einer Säure kein Schwefelwaſſerſtoffgas mehr.

Amylum. Stärkmehl. Kraftmehl. Satzmehl. Stärke.

Das Stärkmehl kommt in vielen Pflanzen vor, vorzüglich in den Samen der Getreidarten, in den Kartoffeln, den Wurzeln der Zeitloſe, der Bryonie, der Salep, der Aron, überhaupt in den weißen Knollen und Wurzeln, im Stamme vieler Palmen, ſo wie in manchen Rinden, Obſtarten u. ſ. w. Das Stärkmehl liegt in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Geſtalt kleiner, weißer, glänzender Körner, die jedoch keine Kryſtalltextur zeigen.

Um Stärkmehl im Kleinen darzuſtellen, vermiſche man Weizenmehl mit kaltem Waſſer, ſo daß ein feſter Teig daraus entſteht, und knete dieſen unter einem dünnen Waſſerſtrahl und über einem großen mit einem Haarſiebe bedeckten Gefäße ſo lange, bis das Waſſer nicht mehr milchig oder trübe, ſondern ganz klar abfließt. Auf dieſe Art wird das pulverartige Satzmehl durch das Waſſer weggeſpühlt, welches in dem Auswaſchwaſſer in der Ruhe zu Boden fällt, während die eiweiß- und die ſchleimig zuckerartigen Beſtandtheile des Mehls ſich in dem Waſſer auflöſen, der Kleber aber als eine zähe zuſammenhängende Subſtanz in der Hand zurückbleibt. Man gieße hierauf die über dem abgelagerten Stärkmehl ſtehende Flüſſigkeit ab, waſche daſſelbe mehreremale mit kaltem Waſſer aus und trockne es in mäßiger Wärme. Im Großen geſchieht die Darſtellung des Stärkmehls meiſtens aus Weizen oder auch aus Gerſte. Der Weizen wird in kaltem Waſſer eingeweicht, bis er, zwiſchen den Fingern gedrückt, milchig iſt; dann wird er in Säcken unter Waſſer geknetet, oder unter Mühlſteinen ſo lange gepreßt, als das Waſſer, welches durch ein Haarſieb abläuft, milchig erſcheint. In der Ruhe lagert ſich dann die Stärke ab, die mit etwas Kleber, der ſich oben auf befindet, ver-

unreinigt iſt; nachdem dieſer abgenommen worden, wird die Stärke durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Waſſer gereinigt, hierauf in mit Leinwand überzogene Körbe zum Abtropfen gebracht, und nachdem ſie etwas abgetrocknet und in Stücken zerſchnitten iſt, auf Leinwand zuerſt an der Luft und zuletzt vollends an der Sonne oder in einer heißen Stube getrocknet. Die Ausſcheidung der Stärke erfolgt vollſtändiger, wenn der geſchrotene Weizen, mit Waſſer übergoſſen, der Gährung überlaſſen (wobei ſich der Kleber in der erzeugten Eſſigſäure auflöſt) und dann, wie vorher, behandelt wird. Beim Trocknen derſelben bemerkt man immer, daß ſie unregelmäßige aber einander ähnliche 4ſeitige Säulen bildet. Um aus den Kartoffeln die Stärke zu gewinnen, werden dieſe zerrieben, mit Waſſer geknetet und ausgewaſchen, ſo lange dieſes milchig durch ein Haarſieb läuft. Die Stärke, welche ſich in dem Waſſer ſchnell abſetzt, iſt dann mit friſchem Waſſer einigemal auszuwaſchen und, wie oben angegeben, zu trocknen. Die aus dem Weizen geſchiedene Stärke iſt die reinſte und feinſte, enthält jedoch etwas Kleber innig gebunden, wodurch ſie ſich von der Kartoffelſtärke, die übrigens nicht aus ſo feinen Theilen beſteht, unterſcheidet.

Das Stärkmehl hat in ſeinem reinſten Zuſtande eine ſchöne weiße Farbe, zeigt unter dem Mikroſcope ein körniges Gefüge und knirſcht zwiſchen den Fingern. In kaltem Waſſer löſt es ſich nicht auf, zerfällt aber ſehr bald zu einem feinen Pulver und bildet damit eine milchige Flüſſigkeit, aus der es ſich bald wieder abſcheidet. Wird das Stärkmehl mit kaltem Waſſer angerührt und dann damit bis zum Kochen erhitzt, ſo löſt es ſich auf, eine aufgequollene durchſcheinende ſchlüpferige Maſſe, den Kleiſter, bildend, der einen ſchwachen eigenthümlichen Geruch beſitzt, während das Satzmehl ſelbſt geruch- und geſchmacklos iſt. Läßt man den Kleiſter mit vielem Waſſer kochen, ſo verliert er ſeine Eigenſchaft, eine gallertartige Conſiſtenz anzunehmen, größtentheils; bleibt er aber an der Luft ſtehen, ſo verliert er allmählig ſeine Form, nimmt einen ſauren Geſchmack an, und ſeine Oberfläche überzieht ſich mit Schimmel. Alkohol, Äther, fette und ätheriſche Öle zeigen keine Einwirkung auf das Stärkmehl; ätzende Alkalien löſen es auf, und die entſtandene gallertartige Verbindung iſt in Alkohol auflöslich. Galläpfeltinktur und andere gerbſtoffhaltige Abkochungen von Pflanzentheilen bringen in der Stärkmehlauflöſung einen reichlichen braunen flockigen Niederſchlag hervor, der über 40° R. in der Flüſſigkeit wieder verſchwindet (daher auch Stärkmehl ſich über dieſen Grad in Galläpfeltinktur auflöſt), beim Erkalten unter 40 aber aufs neue erſcheint. Daher trübt ſich ein Chinadecokt, welches eine dergleichen Verbindung enthält, beim Erkalten. Sehr charakteriſtiſch iſt das Verhalten des Jods gegen Stärkmehl, welches dadurch intenſiv blau gefärbt wird. Jod und Stärkmehl gehen eine chemiſche Verbindung ein, welche als ein voluminöſer blauer Niederſchlag erſcheint, wenn man das Stärkmehl kalt in verdünnter Schwefel- oder Salzſäure auflöſt und mit einer Auflöſung von Jod in Alkohol präcipitirt. Die Jodſtärke beſitzt trocken ein gummiartiges glänzendes Anſehen, iſt von ſchwarzblauer Farbe und löſt ſich in kaltem Waſ-

ſer mit ſchön blauer Farbe auf. Wird zu dieſer Auflöſung vorſichtig Alkohol geſetzt, ſo ſchlägt ſich die Jodſtärke mit unveränderter Farbe nieder. Eine große Menge Alkohol aber zerſetzt die Verbindung. Auch Zuſatz von Salz- und Schwefelſäure ſcheidet die unveränderte Jodſtärke ab. Anhaltendes Kochen der Auflöſung der Jodſtärke verflüchtigt endlich alles Jod daraus; auch im feuchten Zuſtande entweicht alles Jod aus dieſer Verbindung mit dem W. Jod und Stärkmehl ſind ſich gegenſeitig empfindliche Reagentien. Einige Tropfen Jodtinktur geben die geringſte Menge Stärkmehl durch die ſogleich entſtehende blaue Farbe zu erkennen. Bei ſehr wenig Jod und Stärkmehl entſteht aber nur eine violette oder röthliche Farbe, bei nur etwas größerm Verhältniß des Jods aber ſtets die indigblaue Färbung. Durch gelindes Röſten bis zu einer blaßgelben Farbe wird die Stärke in eine Art Gummi verwandelt, ſo daß ſie ſich gleich dem arabiſchen Gummi auch in kaltem W. auflöſt. In der Kälte löſen die verdünnte Schwefel-, Salz- und Salpeterſäure das Amylum bei längerer Einwirkung unverändert auf; wird 1 Theil Amylum mit 4 Th. Waſſer und etwa 0,1 Vitriolöl anhaltend unter fleißigem Umrühren und unter beſtändiger Erneuerung des Waſſers gekocht, ſo erſcheint die kleiſterartige Miſchung bald dünnflüſſig, die Stärke verwandelt ſich anfangs in Gummi und endlich iſt ſie ganz in Zucker umgeändert. Die Säure wird hiebei nicht zerlegt und die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker erfolgt ſelbſt ohne Mitwirkung der Säure, wenn man die Miſchung aus Stärkmehl und W. in einem Papiniſchen Topf einer höhern Temperatur bis 128° R. etwa ¼ Stunde lang ausſetzt und dann das Ganze noch länger bei 80° R. auf einander einwirken läßt. Vitriolöl bildet mit dem Amylum eine ſchwarze ſteife Maſſe, die Auflöſung ſcheint mehr mechaniſch als chemiſch zu geſchehen, und Waſſer ſcheidet daraus etwas Kohle aus. Salpeterſäure verwandelt die Stärke unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlenſäure in Sauerkleeſäure und Eſſigſäure. Wird verdünnte Salpeterſäure mit Stärke deſtillirt, ſo erzeugt ſich eine reichliche Menge Ameiſenſäure. Bei der trocknen Deſtillation liefert die Stärke kohlenſ. und brennbares Gas, Waſſer, Eſſigſ., wenig oder kein brenzliches Öl und Kohle. Die Kohle verbrennt im offenen Feuer, ohne merklichen Rückſtand zu hinterlaſſen. Auf einem glühenden Eiſen brennt die Stärke mit einer hellen Flamme, wie Zucker. Die Stärke iſt zuſammengeſetzt aus 7 At. Kohlenſtoff, 13 At. Waſſerſtoff und 6 At. Sauerſtoff, woraus ſich durch Rechnung findet: 44,00 Kohlenſtoff, 6,67 Waſſerſtoff und 49,33 Sauerſtoff.

Raspail (B. Repert. XXVIII. S. 52) glaubte durch mikroskopiſche Beobachtungen gefunden zu haben, daß die Stärkmehlkügelchen keine homogene Körper ſind, ſondern eine organiſche Struktur beſitzen und aus 2 Theilen beſtehen, nehmlich aus einer zarten durchſcheinenden Hülle, welche im Waſſer unauflöslich iſt, und aus einer gummiartigen Subſtanz, welche ſowohl im kalten als kochenden Waſſer auflöslich iſt. Wird das Stärkmehl mit Waſſer erhitzt, ſo erweichen ſich die Hüllen, ihr auflöslicher Inhalt ſchwillt auf und zerſprengt die erſtern oder dringt durch ihre Poren. Der Stärkkleiſter beſteht demnach aus der völlig aufgelöſten gummiartigen Subſtanz mit den zerriſſenen Hüllen gemengt, welche durch ihre gallertartige Anſchwellung und

ihren Zuſammenhang untereinander der ganzen Maſſe ihre Conſiſtenz und Halbdurchſichtigkeit ertheilen. Läßt man mit vielem Waſſer verdünnten Kleiſter einige Zeit kochen, ſo ändern die Hüllen ihre Form, zertheilen ſich in der Flüſſigkeit und gehen zuletzt ganz in auflösliches Amylum über. Dieſer Anſicht Raspail's ſtehen die Beobachtungen Fritzſche's (Poggend. Ann. B. XXXII. Nr. 9. u. 10.) geradezu entgegen. Er widerſpricht, daß die Körner des Stärkmehls aus jenen beiden Stoffen zuſammengeſetzt ſeyen, indem er fand, daß ſie von concentriſchen Schichten gebildet werden, welche in dem Stärkmehl der verſchiedenen Pflanzen in verſchiedenen Formen über einander gelagert und von homogener Maſſe ſind. Eine Auflöſung in W. findet beim Kochen derſelben auch nicht ſtatt, ſondern eine Auftreibung der Körner von ihrem innern Kerne aus und Ablöſung der Maſſe in höchſt feinen Flocken.

Payen und Perſoz (Centr. Bl. 1834. S. 180 und 1835. S. 119) entdeckten in der gekeimten Gerſte und andern gekeimten Getreidearten einen eignen Stoff, den ſie mit dem Namen Diastace bezeichneten, welcher vorzüglich die Eigenſchaft beſitzt, die angeblichen Hüllen der Stärkmehlkörner ſchnell von der innern auflöslichen Subſtanz zu trennen. Sie läßt ſich abgeſondert darſtellen, wenn man Gerſtenmalz mit Waſſer macerirt, die Flüſſigkeit abfiltrirt, bis zur Flockenabſonderung erhitzt, wieder filtrirt und nun mit Alkohol die Diastace daraus präcipitirt. Erwärmt man Stärkmehl mit einer Auflöſung dieſes Stoffs bis auf 65—70, ſo wird die anfangs milchige, dann etwas verdickte Flüſſigkeit bei anhaltendem Umrühren immer heller, und wenn ſie nun flüſſig, wie Waſſer, geworden, und die Trennung der Hüllen erfolgt iſt, bringt man das Ganze ſchnell zu einer Temperatur auf 95—100° C. Die unlöslichen Theile des Stärkmehls, die Hüllen, die in der Flüſſigkeit entweder aufſchwimmen oder ſich am Boden ablagern, werden durchs Abſchäumen oder klares Abgießen der Flüſſigkeit entfernt, und hierauf die Flüſſigkeit, nachdem ſie durch Verdampfen ſo weit concentrirt worden iſt, daß ſie an dem Spatel, wie ein breites Tuch herabfließt, in ein kupfernes oder hölzernes Gefäß ausgegoſſen, wo ſie beim Erkalten zu einer undurchſichtigen Gallerte geſteht. Wird dieſe Gallerte in dünnen Schichten in einem trockenen Behältniß, wo Luftzug ſtatt findet, ausgebreitet, ſo trocknet ſie ganz aus und läßt ſich dann zu gut haltbarem Mehl machen. Die Verfaſſer belegen dieſe Subſtanz mit dem Namen Dextrin, weil ſeine Auflöſung in hohem Grade die Kraft hat, die Polariſationsebene des Lichts nach rechts zu kehren. Die Diastace hat aber auch die Eigenſchaft, bei ihrer Einwirkung auf das Stärkmehl einen Theil deſſelben in Gummi und einen andern Theil in Zucker zu verwandeln, mit welchen beiden Subſtanzen ſonach das Dextrin um ſo mehr vermengt iſt, je länger die Diastace eingewirkt hat; ja bei fortgeſetzter Einwirkung geht das Stärkmehl ganz in Gummi und Zucker über. Wenn aber das Gemenge bis zum Sieden erhitzt wird, ſo verliert die Diastace dieſe umändernde Kraft, daher man, um das Dextrin möglichſt rein zu erhalten, die flüſſig gewordene Miſchung, nachdem ſich die Hüllen abgeſondert haben, ſchnell zum Kochen bringen muß. Zur Dextrinbereitung im Großen kann auch das Gerſtenmalz ſelbſt

ſtatt der Diastace angewendet werden, im Verhältniß von 6—10 auf 100 Stärkmehl. Von der reinen Diastace ſelbſt iſt ſchon $\frac{1}{1000}$ zu dieſem Zweck hinreichend. Will man mittelſt der Diastace das Stärkmehl ganz in Zucker und Gummi überführen, ſo darf man das vorige Verfahren nur dahin abändern, daß man die Temp. des Gemengs 3—4 Stunden auf 65—75° C. zu erhalten ſucht. Das einmal in der Auflöſung gebildete Gummi geht aber, bei noch ſo lange fortdauernder Einwirkung der Diastace, nicht in Zucker über. Der Kleber hat gleich der Diastace die Eigenſchaft, das Stärkmehl in Berührung mit Waſſer in Zucker zu verwandeln, und es ſcheint überhaupt, daß die Diastace ſelbſt nichts anders ſey, als etwas veränderter Kleber, mit Stärkmehl chemiſch verbunden. Das Dextrin läßt ſich zu allem Backwerk anwenden und verbeſſert, dem Brod zugeſetzt, daſſelbe ſehr. Es kann auch ſtatt des arabiſchen Gummis zur Tintenbereitung dienen, ſo wie, da es ſehr wohlfeil darzuſtellen iſt, es noch zu andern ökonomiſchen Zwecken benutzt werden kann.

Mit dem Namen Amidone belegen Payen und Perſoz die ſogenannte innere unveränderte Subſtanz des Stärkmehls, die in kaltem Waſſer unlöslich iſt und deren Auflöslichkeit in kochendem W. ſie auch nur für ſcheinbar erklären. Der Theil, welcher vermöge ſehr feiner Zertheilung durch Waſſer und Wärme ſich in kaltem W. zu löſen ſcheint, iſt ſtets verändert, nie farblos und in veränderlichen Proportionen mit der unveränderten Amidone gemengt. Die Amidone wird aus ihren wäſſerigen Löſungen durch Alkohol gefällt, jedoch um ſo weniger, je feiner ſie zertheilt, und je länger ſie mit dem Waſſer in Berührung war. Schüttet man gleich nach der Fällung ein Übermaß W. zu, ſo ſcheint ſich der Niederſchlag wieder zu löſen. Wartet man aber einige Zeit, ſo daß der Niederſchlag einigermaßen an Cohäſion gewonnen hat, ſo geſchieht dieß nicht. Alſo kommt bei der Löslichkeit der Amidone faſt alles auf den Grad der Cohäſion an. Es erhellt daraus, daß die Amidone an ſich unlöslich iſt und nur im W. aufſchwillt und ſuspendirt wird, obgleich ſie in dieſem Zuſtande mit dem W. durch doppelte Filter geht, und dieſes wird auch noch durch den Umſtand bewieſen, daß, wenn man irgend eine Stärkmehlſorte mit ihrem 100 f. Gewichte W. zum Sieden erhitzt, die 3mal durch ein doppeltes Filter geſeihte Flüſſigkeit, mit der geringſten Menge Alkohol Flocken gibt, um ſo größer, je gröber das Stärkmehl und je weniger lange es der Hitze ausgeſetzt war.

Das Amidin Sauſſüres iſt verändertes Amylum, welches ſich erzeugt, wenn Stärkmehl, mit Waſſer angerührt, lange Zeit einer Temp. von 20—23° ausgeſetzt bleibt. Es löſt ſich im Waſſer auf und bleibt beim Verdampfen der Auflöſung als eine weiße Subſtanz zurück.

Unter den verſchiedenen Stärkmehlarten ſind die aus Weizen und Kartoffeln dargeſtellten die gebräuchlichſten. Das Kartoffelſtärkmehl hat vor allen andern die größten Körner, weshalb es auch im Waſſer ſchnell zu Boden fällt. Es kann nicht immer die Stelle des Weizenſtärkmehls vertreten, eignet ſich aber, da es ganz frei von Kleber iſt, wie ich ſchon im Jahr 1812 (Schweig. Jour. 4. B. S. 304) bemerkte, vorzüglich zur Stärkzuckerfabri-

kation. Beſonders leicht läßt ſich das Stärkmehl aus den gefrornen und wieder aufgethauten Erdäpfeln auswaſchen; in dieſem iſt aber die Kraft, in Zucker übergehen zu können, durch die Kälte vernichtet worden. Payen und Perſoz wollen in dem Kartoffelſtärkmehl ein giftiges, ätheriſches Öl gefunden haben, welches durch Alkohol daraus zu entfernen ſey und auch in den Deſtillationsprodukten deſſelben ſich vorfinde. Da jedoch das Kartoffelmehl ſo häufig als Nahrungsmittel genoſſen wird, ohne daß man je nachtheiligen Einfluß davon verſpürt hat, ſo ſcheint die Exiſtenz dieſes giftartigen Öls noch ſehr problematiſch zu ſeyn. Man kann das Kartoffelſtärkmehl leicht von dem Stärkmehl der Getreidearten unterſcheiden, wenn man es mit Salzſäure zu einem Brei anrührt, dann wenig Waſſer zuſetzt und umrührt, wo ſich ſogleich ein den Ameiſen ähnlicher Geruch entwickelt, der ſich niemals in der Kälte bei dem Stärkmehl des Getreids wahrnehmen läßt. Die Vermengung des Weizenſtärkmehls mit Kartoffelſtärkmehl kann auf dieſe Weiſe entdeckt werden, und die Intenſität des Geruchs nach Ameiſen ſteht mit der Quantität des Kartoffelſtärkmehls im Verhältniß. Wendet man aber bei dieſer Prüfung Wärme an, ſo gibt nicht nur das Kartoffelſtärkmehl, ſondern auch das Getreidſtärkmehl den Ameiſengeruch aus (Marozoan Dingl. polyt. Jour. XLVI. S 128).

Ein aus Weſtindien unter dem Namen Arrow-Root eingeführtes daſelbſt aus den Knollen der Maranta arundinacea bereitetes Satzmehl unterſcheidet ſich von dem gewöhnlichen Stärkmehl nur darin, daß 10 Gran des letztern mit 2 Unzen kochendem Waſſer eine Auflöſung geben, die beim Erkalten zu einer Gallerte gleichendem Kleiſter geſteht, dagegen das Arrow-Root unter gleichen Umſtänden nur eine ſchleimige kleiſterartige Auflöſung gibt, die kein zuſammenhängendes Ganze darſtellt.

Der Sago iſt ebenfalls ein Satzmehl, das aus dem Mark der Sagopalme auf den Molucken bereitet wird. Die Geſtalt von Körnern erhält es dadurch, daß man das auf die gewöhnliche Weiſe aus dem Mark mit Waſſer ausgeſpühlte Mehl noch feucht durch Durchſchläge treibt und es dann in warmer Luft oder künſtlicher Wärme trocknet; die Körner erhalten dadurch einen feſten Zuſammenhang, werden hornartig, durchſcheinend und nehmen eine röthliche Farbe an. Künſtlicher Sago kann, wie Einhof (Gehlens neues Jour. der Ch. 4. B. 1805. S. 487) gezeigt hat, aus Kartoffelſtärkmehl verfertigt werden, wenn man dieſes mit Waſſer und Eiweiß zu einem Teige von feſter Conſiſtenz anrührt, ihn dann durch einen Durchſchlag treibt, die ſo gebildeten Körner mit ſiedendem Waſſer einigemale aufwallen läßt und dann trocknet. Die Wurzeln mehrerer Orchisarten oder der Salep beſtehen größtentheils aus Stärkmehl, und in frühern Zeiten wurde das aus mehreren andern Wurzeln, z. B. der Aron, Zaunrüben ꝛc. (Faecula Aronis, Bryoniae) abgeſchiedene Satzmehl in den Apotheken vorräthig gehalten. Manche dieſer Satzmehlarten, wie z. B. das aus der Zaunrübe, ſind jedoch ſo innig mit einem ſcharfen Stoffe verbunden, daß er ſich durch das anhaltendſte Waſchen mit W. nicht ganz entfernen läßt. Die in Amerika einheimiſche Manjokwur-

zel liefert, ohnerachtet ſie einen giftigen Saft enthält, durchs Auswaſchen mit Waſſer ein ganz reines Satzmehl, die ſogenannte Caſſava, die gleich unſerm Getreidmehl zum Brodbacken verwendet wird.

Zu den abweichenden Stärkmehlarten gehören 1.) das Inulin, welches ſich in der Wurzel von Inula Helenium, von Angelica Archangelica, von Colchicum autumnale, in den Knollen von Dahlia pinnata, im Kraute von Menyanthes trifoliata etc. findet. Es ſcheidet ſich aus einem concentrirten Decokt der Alantwurzel beim Erkalten als ein gelblichweißes Pulver aus und kann auch aus den Wurzelknollen der Georginen nach einem ähnlichen Verfahren, wie bei Abſcheidung der Stärke aus den Kartoffeln, erhalten werden. Es beſteht getrocknet aus ſehr zarten etwas kryſtalliniſchen Körnern, iſt bei 100° ſchmelzbar, läßt ſich mit wenig Waſſer zu einem zarten Brei anrühren und löſt ſich in kochendem Waſſer in Menge auf; die Auflöſung iſt ſchleimig, nicht kleiſterartig. Von Jod wird es nicht blau, ſondern *gelb* gefärbt, aber gleich dem gewöhnlichen Stärkmehl aus ſeiner Auflöſung durch Galläpfeltinktur gefällt.

2.) *Flechten-Stärkmehl* findet ſich in Lichen islandicus und andern Flechten mehr. Zur Darſtellung deſſelben iſt zuerſt dem Moos durch Maceration mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali der Bitterſtoff möglichſt zu entziehen, dann wird daſſelbe 2 Stunden lang mit 9 Waſſer gekocht, die Abkochung noch heiß durch Leinwand gegoſſen, der Rückſtand ausgepreßt, und die ſich beim Erkalten aus der klaren Flüſſigkeit abſcheidende undurchſichtige meiſt gefärbte Gallerte getrocknet. In dieſem Zuſtande ſtellt ſie eine ſchwarze, beinharte, im Bruche glaſige Maſſe dar, die ſich in kaltem W. wieder erweicht und aufſchwillt und von ſiedendem zu einer gerinnbaren Gallerte aufgelöſt wird, wobei der färbende Stoff größtentheils unaufgelöſt zurückbleibt, ſo daß die Gallerte faſt weiß erſcheint. G. Yarry (*Ph. Centr.* B. 1835 S. 88) ſtellt den auflöslichen Theil des Moosſtärkmehls, von ihm *Lichenin* genannt, auf die Weiſe dar, daß er die Gallerte in heißem Waſſer auflöſt, die Auflöſung filtrirt, durch Alkohol präcipitirt, den Niederſchlag wieder in Waſſer auflöſt und zur Trockne abraucht. Das *Lichenin* iſt gelblich, in noch waſſerhaltendem Zuſtande aber weiß, geruch- und geſchmacklos, ſchwer zu pulvern, in Waſſer langſam aufſchwellend, ſich in kaltem W. kaum, in ſiedendem vollſtändig auflöſend und nach dem Erkalten je nach der Concentration eine ſchleimige Flüſſigkeit oder ſteife Gallerte darſtellend. Es wird durch Jod ſchwach blau gefärbt, und ſeine Auflöſung ſetzt beim Abdampfen auf der Oberfläche dünne Häutchen ab, die in Waſſer vollkommen auflöslich ſind. Die Auflöſung gerinnt aber beim Erkalten nur zum Theil, das übrige bildet eine ſchleimige Flüſſigkeit. Es iſt daher zur Bereitung der Gelatina Lich. island. das Moos nicht mit zu viel Waſſer auszukochen, damit es nicht nöthig werde, die Abkochung abzudampfen. Eine Unze Moos gibt 2 Unzen einer ſtarken Gallerte.

3.) *Stärkmehlartige Faſer.* Dieſe bleibt als Rückſtand, wenn die geſchälten Kartoffeln zerrieben, durch kaltes Waſſer alles Satzmehl

daraus entfernt, die Faſer in einem Mörſer zerſtampft und aufs neue ſo lange mit Waſſer ausgewaſchen wird, bis das Waſſer hell abläuft. Die rückſtändige Faſer gleicht, mit vielem W. vermengt, kleinen halbdurchſichtigen zwiſchen den Zähnen etwas zähen Fäden; getrocknet hinterläßt ſie eine harte ſpröde Subſtanz. Da ſie ſich beim anhaltenden Kochen im Waſſer zu einem durchſichtigen Klumpen zuſammenballt, der durch langes Rühren mit dem W. einen halbdurchſichtigen Kleiſter darſtellt, ſich auch die friſche Faſer durch langes Reiben in einem Porcellanmörſer und nachheriges Auswaſchen mit Waſſer bis auf einen kleinen Rückſtand als Stärkmehl wegſpühlen läßt, ſo ſcheint ſie blos aus Stärkmehl, das durch etwas Holzfaſer cohärenter gemacht iſt, zu beſtehen.

4.) Hordein. Dieß wurde von Prouſt als ein eigenthümlicher, dem Satzmehl analoger Stoff unterſchieden, der ſich aber bei ſpäterer Unterſuchung (Buch. Repert. XXXIII. S. 51.) aus Stärkmehl, Kleber und Faſerſtoff zuſammengeſetzt zeigte. Das in den Apotheken eingeführte präparirte Gerſtenmehl (Farina hordei praeparata) iſt daher nicht als ein aus dieſem Mehl geſchiedener eigenthümlicher Stoff anzuſehen, ſondern die ſämmtlichen Beſtandtheile des Mehls haben durch die Einwirkung der Wärme in ihrer Miſchung eine ſolche Veränderung erfahren, daß es jetzt ein leicht verdauliches Nahrungsmittel darſtellt. Die Bereitung dieſes Präparats iſt dieſe, daß man Gerſtenmehl in einen leinenen Sack ſchüttet und dieſen ſo zubindet, daß zwiſchen dem Mehle und der Zubindung ein Raum von ungefähr 4 Zoll iſt. Der Sack wird hierauf in einem paſſenden Geſchirr unterhalb gemeinen Waſſers ſo aufgehängt, daß er die Wände nicht berührt, und dann wird das Waſſer 14 Stunden hindurch ununterbrochen im Kochen erhalten. Nach dieſer Zeit wird die mehlartige Maſſe herausgenommen, der äußere feſte Theil derſelben entfernt, der innere aber, der ein röthlichweißes Pulver darſtellt, nach ſorgfältigem Trocknen aufbewahrt.

Antimonium. Stibium. Antimon. Spießglanz.

Das Antimon findet ſich ſelten gediegen, meiſtens als Schwefelantimon, dann auch mit Sauerſtoff verbunden, als Spießglanzocker und Weißſpießglanzerz. Es wurde zuerſt gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts dargeſtellt. Das Schwefelantimon war aber ſchon früher bekannt und diente den morgenländiſchen Damen zum Schwarzfärben der Augenbraunen. Das Antimonmetall kann auf verſchiedene Weiſe aus dem Schwefelantimon erhalten werden. Eine der gewöhnlichſten Methoden iſt folgende: Man pulveriſire und vermenge ſehr genau mit einander 4 Theile Schwefelantimon, 3 Theile rohen Weinſtein und 1 ½ Th. Salpeter, trage das Gemeng nach und nach in einen glühenden Tiegel ein, laſſe die Maſſe nach dem Verpuffen noch ſo lange im Feuer, bis ſie vollkommen geſchmolzen iſt, gieße ſie dann in einen Gießpuckel aus, oder laſſe ſie in dem Tiegel erkalten. Je ſchneller das Schmelzen geſchieht, um ſo weniger Antimon geht verloren. Nach dem Erkalten findet ſich unter einer ſtarren Salzmaſſe (einer Art Spießglanzleber) das reguliniſche

Metall, der ſogenannte Spießglanzkönig (**Regulus antimonii**), von welchem man aber etwa nur den 4ten Theil des angewandten Schwefelantimons erhält, obgleich in dieſem das Metall in dem Verhältniß 4:12 mit dem Schwefel verbunden war. Beim Verpuffen des Gemengs aus Schwefelantimon, Weinſtein und Salpeter wird durch die Reaktion der Salpeterſäure auf die Säure des Weinſteins und auf das Schwefelantimon ſchwarzer Fluß, Schwefelſäure und etwas Antimonoxyd gebildet. Die Kohle des ſchwarzen Fluſſes reduzirt das Antimonoxyd und einen Theil Kali zu Kalium, welches ſich mit dem unverändert gebliebenen Antheil Schwefel zu Schwefelkalium vereinigt, wodurch eine Salzmaſſe entſteht, die aus ſchwefelſaurem und kohlenſaurem Kali, Schwefelkalium mit einem nicht unbedeutenden Antheil des unzerſetzten Schwefelantimons zuſammengeſetzt iſt, und das metalliſche Antimon ſcheidet ſich, den unterſten Raum des Tiegels einnehmend, ab. Jene auf dem Metall aufſitzende Salzmaſſe führt den Namen Spießglanzſchlacken (**Scoriae reguli antimonii**) und muß in verſtopften Gläſern aufbewahrt werden, wenn man ſie zu einem andern Zweck, z. B. zur Darſtellung des Goldſchwefels benutzen will. Eine andere Methode, das Antimonmetall darzuſtellen, beſteht darin, das Schwefelantimon mittelſt Eiſen zu zerlegen. Man bringe 1 Th. reine Eiſenfeile (oder eiſerne kleine Nägel) in einem hinlänglich großen Schmelztiegel zum Glühen, ſchütte dann 2 Theile gepulvertes (auch ganzes) Schwefelantimon hinzu, bedecke den Tiegel und laſſe die Maſſe, ſie öfters mit einem eiſernen Spatel umrührend, bei allmählig verſtärktem Feuer zum dünnen Fluſſe kommen. Jetzt trage man 2 Theile Salpeter in kleinen Portionen auf den fließenden Inhalt des Tiegels, gieße dann das Ganze in einen erwärmten (mit Kreide ausgeſtrichenen) Gießpuckel, an welchen man, um das Niederſinken des Metalls zu befördern, gelinde klopfen kann. Nach dem Erkalten derſelben findet ſich oben auf eine bräunliche Schlacke, aus Eiſen und Schwefel beſtehend, und unter derſelben das reguliniſche Antimon. Durch nochmaliges Schmelzen mit etwas Schwefelantimon und Zuſatz von wenig Salpeter wird das Metall gereinigt. Berthier empfiehlt als die vortheilhafteſte Methode 100 Th. Schwefelantimon, 60 Hammerſchlag, 43 kohlenſ. Kali und 10 Kohlenpulver ſo lange zu ſchmelzen, bis die Maſſe nicht mehr ſchäumt, und ſie dann auszugießen. In dieſem Proceſſe verbindet ſich der Schwefel des Schwefelantimons mit dem Eiſen zu Schwefeleiſen und das Metall wird frei. Der Zuſatz von Salpeter oxydirt das Schwefeleiſen partiell und begünſtiget durch die dabei eintretende Hitze den ſchnellern Fluß der Maſſe, ſo wie die vollkommene Trennung des Antimons, welches ſonſt lange im Schwefeleiſen zertheilt bleibt. Bei Anwendung des Hammerſchlags ſtatt des Eiſens dient die Kohle zur Reduktion deſſelben, und das kohlenſaure Kali zur Beförderung des Fluſſes. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte, gewöhnlich noch etwas eiſenhaltige Metall heißt **Regulus antimonii martialis**, läßt ſich aber durch nochmaliges Umſchmelzen mit Zuſatz von wenig Salpeter vollkommen eiſenfrei erhalten. Sehr häufig wird jetzt das Antimon im Großen dargeſtellt, indem man das Schwefelantimon mit der Hälfte Kohlenpulver ver-

mengt, in zweckmäßigen Röſtvorrichtungen ſo lange bei gelinder Hitze röſtet, als noch der Geruch von ſchwefliger Säure bemerkbar iſt, dann das erhaltene graue, noch etwas Schwefelantimon enthaltende Antimonoxyd, oder die ſogenannte Spießglanzaſche zwiſchen Kohlen in dem Schachte eines zweckmäßig vorgerichteten Windofens niederſchmilzt. Der erhaltene Spießglanzkönig iſt hiebei mit einer Schicht von Schwefelantimon bedeckt. Bei dem Röſten des Schwefelantimons an der Luft wird der Schwefel in ſchweflige S., das Antimon aber nur in Oxyd verwandelt, indem das zugeſetzte Kohlenpulver die höhere Oxydation des Antimons, ſo wie das Zuſammenfließen des Schwefelantimons verhindert. Ein Theil des letztern bleibt aber unzerſetzt und ſetzt ſich als Schlacke auf dem durch Reduktion der Spießglanzaſche mittelſt der Kohle beim Einſchmelzen gebildeten Antimonmetall ab. Es kann auch durch Schmelzen der Spießglanzaſche mit Weinſtein oder mit kohlenſ. Kali und etwas Kohlenpulver Antimonmetall dargeſtellt werden. Faſt alles im Handel vorkommende Schwefelantimon führt Arſenik mit ſich, welcher dann auch auf das daraus dargeſtellte Antimonmetall übergeht. Arſenfreies Antimon wird nach Liebig (Geigers Magazin XXXIV) erhalten, wenn man feingepulvertes Schwefelantimon in concentrirter Salzſäure auflöſt und die mit einigen Tropfen Salpeterſ. verſetzte klare Auflöſung mit Waſſer fällt. In dem niederfallenden Algarothpulver (baſiſches Antimonchlorür S. Chlor) iſt nach gehörigem Auswaſchen nicht die geringſte Spur von Arſenik enthalten und durch Glühen mit Kohle und etwas kohlenſ. Kali läßt ſich reines Antimon daraus darſtellen. Auch wenn man auf die gewöhnliche Weiſe Schwefelantimon mit Salpeter und Weinſtein zuſammenſchmilzt, wird nach Liebig ein vollkommen arſenikfreies Antimon gewonnen. Duflos befolgt folgende Methode zur Darſtellung des reinen Regulus antimonii: 1 Th. höchſt fein gepulverten Antimonoxyds (z. B. Spießglanzglas, Algarothpulver ꝛc.) und ½ ebenfalls fein zerriebenen Flußſpaths bringe man in einen Platintiegel (eine Porcellanſchale iſt übrigens auch anwendbar) rühre das Gemenge mit ſo viel Schwefelſäure an, daß ein dünner Brei entſteht, erhitze darauf den Tiegel gelinde, bis alle Flußſpathſäure verdampft iſt, den Tiegel dabei ſo ſtellend, daß der Dampf vollſtändig aus dem Laboratorium entweichen kann. Der Arſenik entweicht als Fluorarſenik. Die rückſtändige Maſſe wird mit Waſſer ausgeſüßt, der Gyps abgeſchlemmt, das zurückbleibende überbaſiſch ſchwefelſaure Antimonoxyd durch Behandlung mit etwas kohlenſaurem Alkali in säurefreies Oxyd verwandelt und auf gewöhnliche Weiſe zu Metall reduzirt. Das im Handel vorkommende arſenikhaltige Antimon kann nach Buchner (Repert. XLIV. S. 248) mittelſt Salpeter durch wiederholtes Umſchmelzen von Arſenik (das dabei als arſenikſaures Kali in die Schlacken geht) gereinigt werden; doch erklärt es Buchner für vortheilhafter, den arſenikfreien Regulus antimonii nach der alten oben beſchriebenen officinellen Methode durch Zerſetzung des Schwefelantimons mittelſt Eiſen und nachheriges Reinigen des Metalls durch Salpeter darzuſtellen, weil hiebei ſämmtlicher Arſenikgehalt des Erzes gleich bei der erſten Ausſcheidung des Antimons in die Schlacke übergeführt werden kann, indem das Arſenik unter Mitwirkung des Schwefels

zum Eiſen eine ſtärkere Verwandtſchaft zu beſitzen ſcheint, als zum Antimon. Nach Wöhler (Annal. der Pharm. V. S. 20. und Schweig. Jour. LXVII. S. 269) erhält man aus dem käuflichen Antimon nach folgender Methode einen arſenikfreien Regulus antimonii: 1 Theil fein gepulvertes käufliches reguliniſches Antimon, innigſt mit 1¼ Th. Salpeter zuſammengerieben und noch mit 1½ Th. gepulvertem trocknem kohlenſ. Kali vermengt, wird in einem heſſiſchen Schmelztiegel zum Glühen erhitzt, wo eine ruhige Verbrennung erfolgt. Nach Beendigung derſelben drückt man die Maſſe mit einem eiſernen Spatel zuſammen, bedeckt den Tiegel und gibt noch etwa ½ Stunde lang ſtärkere Hitze, ſo daß die Maſſe zwar nicht in Fluß kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man ſie wieder zuſammen, wenn ſie ſich in Folge der entwickelten Gaſe aufgebläht hat. Dann nimmt man ſie noch glühend und weich mittelſt eines Spatels aus dem Tiegel, zerſtößt ſie zu Pulver, wirft dieſe aus antimonſaurem und arſenikſaurem Kali mit überſchüſſigem Alkali beſtehende Maſſe in ſchon zum Voraus zum Kochen gebrachtes Waſſer (worin das ſaure antimonſaure Kali unlöslich, das Übrige löslich iſt), gießt nach einiger Zeit lang fortgeſetztem Kochen und ſtarkem Aufrühren die Flüſſigkeit mit dem feinſten aufgeſchlämmten Bodenſatze von den noch nicht völlig aufgeweichten größern Körnchen ab, zerdrückt letztere ſelbſt in dem Gefäße mit einem Piſtill, kocht ſie von neuem aus, vereinigt die ganze Flüſſigkeitsmaſſe mit der zuerſt erhaltenen, läßt das aufgeſchlämmte pulverförmige antimonſ. Alkali ſich abſetzen und gießt die ſich raſch klärende alkaliſche Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgießen großer Mengen reinen Waſſers auf einmal, Umrühren, Klären und Decantiren erhält man es bald vollſtändig ausgewaſchen, bringt es auf ein Filter und trocknet es, wo es vollkommen arſenikfreies antimonſaures Kali in Geſtalt eines weißen (bei Bleigehalt gelben) Pulvers darſtellt, das man durch mäßiges Glühen mit ſeinem halben Gewicht Weinſtein reduzirt. Der erhaltene Regulus iſt eine wohlgefloſſene, etwas geſchmeidige, kaliumhaltige Maſſe, die man, in kleine Stücke zerſchlagen, in Waſſer wirft, wo ſich das Kalium unter ſtarker Waſſerſtoffgasentbindung oxydirt und das Antimon zurückläßt. Der Zuſatz von kohlenſ. Alkali bei dieſer Reinigungsmethode, (wo die Salpeterſ. des zugeſetzten Salpeters ſowohl das Antimon als auch das Arſenik in Säuren verwandelt, die ſich mit dem vorhandenen Alkali zu Salzen verbinden), iſt weſentlich, weil ſonſt ein in Waſſer unlösliches baſiſches arſenikſaures Antimonoxyd dem antimonſ. Kali beigemengt bleiben würde. Das antimonſaure Kali iſt in einer kohlenſauren Kalilauge unauflöslich.

Das Antimonmetall iſt öfters auch noch mit Kupfer, Blei und Eiſen verunreinigt. Dieſe Beimengungen werden nebſt dem das Antimon begleitenden Arſenik abgeſchieden, wenn man das zu reinigende Antimon zu Pulver zerſtößt, mit der Hälfte ſeines Gewichts Antimonoxyd vermengt, und das Gemenge in einem Tiegel ſchmilzt. Die fremden Beimiſchungen oxydiren ſich bei dieſer Behandlung auf Koſten des Sauerſtoffs des Oxyds, und der gewonnene Regulus iſt dann rein.

Das Antimon iſt ein weißes Metall, deſſen Weiße der des Silbers nahe kommt, nur wenig ins bläuliche ſpielt; ſo wie es aber im Handel vorkommt, iſt ſeine Farbe mehr zinnweiß. Sein ſp. G. beträgt 6,702, bis 6,860, ſein Gefüge iſt blättrig ſtrahlig. Das Antimon gehört zu den ſpröden Metallen, läßt ſich daher leicht zu Pulver ſtoßen, beſitzt aber eine größere Härte als Zinn und Blei, auch iſt ſein Glanz ziemlich ſtark. Nach Nergraf (chem. Schriften 1. S. 179) wird der wiederholt mit Natrum geſchmolzene Spießglanzkönig jedoch dehnbar, welche Wirkung aber das Kali nicht hervorbringen ſoll. Das Antimon hält zwiſchen den ſtrengflüſſigen und leichtflüſſigen Metallen das Mittel, indem es bei anfangender Rothglühhitze in Fluß kommt, wobei es ſich bei Luftzutritt allmählig, ſo wie die Hitze zunimmt, in weißen geruchloſen Dämpfen verflüchtigt. Beim langſamen Erkalten nimmt es ein blättriges ſtrahlenförmiges Gefüge an, das auf der Oberfläche ſichtbar wird und da eine ſternförmige Geſtalt bildet, geſtirnter Spiesglanzkönig (Regulus antimonii stellatus), von welchem die alten Alchemiſten ſehr viel Weſen machten. An der Luft und in Waſſer erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur nur erſt nach längerer Zeit einige Veränderung, wobei es etwas von ſeinem Glanz verliert; kommt es aber im glühenden Zuſtande mit Waſſer in Berührung, ſo wird es explodirend in Oxyd verwandelt. Die an Antimon geriebenen Finger erhalten einen beſondern Geruch. In verſchloßenen Gefäßen verflüchtigt es ſich nur erſt in ſtarker Weißglühhitze und läßt ſich in einer ſteingutenen Retorte nur ſehr ſchwierig überdeſtilliren, da es doch bei der Reduktion in einer Retorte aus ſeinem Oxyd mittelſt Kohlenpulver ſehr leicht überdeſtillirt, weil im erſten Fall die ſtagnirenden, bereits gebildeten Antimondämpfe zurückdrücken, welche im zweiten Fall von dem kohlenſauren Gas oder Kohlenoxydgas mit fortgeriſſen werden, und daher den Raum ſtets leer für neu zu bildende Dämpfe hinterlaſſen. Das Antimon verbindet ſich mit dem Sauerſtoff, Chlor, Schwefel und mehreren andern nicht metalliſchen Stoffen in 3 verſchiedenen Verhältniſſen, geht auch mit den meiſten Metallen Verbindungen ein. Schmilzt man es mit Zinn zuſammen, ſo wird der zinnhaltige Spießglanzkönig (Regulus antimonii stanneus), und ſetzt man außer dem Zinn auch Kupfer hinzu, der Metallenkönig (Regulus metallorum) erhalten. Von den Säuren greifen nur die concentrirte Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure das Antimon an. Die Pflanzenſäuren, welche ſich größtentheils leicht mit dem Antimonoxyd verbinden, zeigen auf das metalliſche Antimon keine auflöſende Kraft. Das ſchwefelſaure Kali und Natrum werden beim Schmelzen mit metalliſchem Antimon zerſetzt, indem Antimonoxyd und Schwefelantimon-Kalium entſteht. Das ſalpeterſ. Kali, wie andere ſalpeterſauren Salze verpuffen in der Glühhitze mit dem Antimon, es in Oxyd verwandelnd. Aus dem Antimon ließ man ehemals Becher darſtellen, welche gebraucht wurden, um dem Wein, den man über Nacht darin ſtehen ließ, emetiſche Eigenſchaften mitzutheilen. Eben ſo dienten die aus Antimon verfertigten Pillen als ein bald mehr, bald weniger heftig wirkendes Laxiermittel, und da die eingenommenen Pillen nach verrichteter Wirkung ohne merk-

lichen Gewichtsverluſt wieder abgingen, ſo waren ſie, abgewaſchen, auch immer wieder zur Erregung einer neuen gleichen Wirkung geſchickt, weshalb ſie den Namen immerwährende Pillen (Pilulae aeternae, perpetuae, perpetuales) erhielten.

Ein reines Antimonmetall gibt, mit Salpeter verpufft, einen weißen Rückſtand; beſitzt er eine gelbe oder graue Farbe, ſo iſt es eiſen- oder manganhaltig. Mit mäßig ſtarker Salpeterſäure bei gelinder Wärme oxydirt, dann das Ganze mit deſt. Waſſer verdünnt und filtrirt, darf die filtrirte Flüſſigkeit von Kaliumeiſencyanür nicht braun (Kupfer) oder blau (Eiſen) gefärbt werden. Ein anderer mit Kali faſt neutraliſirter Antheil dieſer Flüſſigkeit darf mit hineingetröpfelter verdünnter Schwefelſäure und dann etwas zugeſetzter Silberauflöſung im erſten Fall keinen weißen Niederſchlag, ſonſt iſt Blei vorhanden, im zweiten keinen gelben oder braunen Niederſchlag geben, ſonſt iſt Arſenik in dem Antimon enthalten geweſen. Letztere gefährliche Beimiſchung zeigt ſich auch bei der Probe vor dem Löthrohre durch den entſtehenden knoblauchartigen Geruch, doch iſt dieſe Probe leicht täuſchend, da auch ganz reines Antimon einen dem Arſenik ſich annähernden Geruch verbreitet, obgleich Martius (Kaſtners Arch. f. Ch. und Meteorol. XXI S. 257) neuerdings gefunden haben will, daß der Geruch, den reines Antimon bei der Verflüchtigung deſſelben auf der Kohle vor dem Löthrohr verbreitet, keinesweges knoblauchartig zu nennen ſey. Wird ein arſenikhaltiges Antimon mit 3 Theilen Salpeter verpufft, ſo verwandelt ſich das Arſen in Arſenikſäure, die ſich mit dem Kali des Salpeters zu arſenikſaurem Kali verbindet. Der Rückſtand verbreitet dann, auf glühende Kohlen geworfen, den bekannten Knoblauchgeruch des Arſeniks. Übergießt man die verpuffte Maſſe mit kochendem Waſſer, ſo löſt ſich das arſenikſaure Kali in Waſſer auf, und nachdem man die Auflöſung mit Salpeterſäure geſättigt und von dem entſtandenen Niederſchlag abfiltrirt hat, gibt hineingetröpfelte Silberſalpeterauflöſung einen braunrothen Präcipitat von arſenikſaurem Silberoxyd. Wenn man, wie bereits erwähnt worden, ein arſenikhaltiges Antimon durch gelindes Erhitzen mit Salpeterſäure vollſtändig oxydirt hat, dann die mit Waßer verdünnte Flüſſigkeit von dem Antimonoxyd abfiltrirt, zur Trockne verdampft, den Rückſtand mit Kohlenpulver oder ſchwarzem Fluß gemengt in einer Glasröhre erhitzt (S. Arsenicum), ſo kann das Arſenik als Metall dargeſtellt und dann leicht an ſeinen Eigenſchaften erkannt werden. Es hat ſich jedoch bei genauer Prüfung gezeigt, daß die Beſorgniß der Arſenikvergiftung nicht von ſo großer Wichtigkeit ſey, indem der Arſenikgehalt der Antimonpräparate doch nicht ſo allgemein, auch nicht von der Bedeutung, wie anfänglich geglaubt, gefunden wurde. Martius fand (am angeführten Orte), daß der in großen Kryſtallen im Handel vorkommende Brechweinſtein ſich bei der Prüfung vor dem Löthrohr arſenikhaltig zeigte; der klein kryſtalliſirte gelbgefärbte aber einen geringern knoblauchartigen Geruch verbreitete. Der Arſenikgehalt im Brechweinſtein kann aber, findet er wirklich ſtatt, von keiner Bedeutung ſeyn; denn mehrere Sorten des im Handel vorkommenden Brechweinſteins ließen dem Ver-

daraus entfernt, die Faſer in einem Mörſer zerſtampft und aufs neue ſo lange mit Waſſer ausgewaſchen wird, bis das Waſſer hell abläuft. Die rückſtändige Faſer gleicht, mit vielem W. vermengt, kleinen halbdurchſichtigen zwiſchen den Zähnen etwas zähen Fäden; getrocknet hinterläßt ſie eine harte ſpröde Subſtanz. Da ſie ſich beim anhaltenden Kochen im Waſſer zu einem durchſichtigen Klumpen zuſammenballt, der durch langes Rühren mit dem W. einen halbdurchſichtigen Kleiſter darſtellt, ſich auch die friſche Faſer durch langes Reiben in einem Porcellanmörſer und nachheriges Auswaſchen mit Waſſer bis auf einen kleinen Rückſtand als Stärkmehl wegſpühlen läßt, ſo ſcheint ſie blos aus Stärkmehl, das durch etwas Holzfaſer cohärenter gemacht iſt, zu beſtehen.

4.) Hordein. Dieß wurde von Prouſt als ein eigenthümlicher, dem Satzmehl analoger Stoff unterſchieden, der ſich aber bei ſpäterer Unterſuchung (Buch. Repert. XXXIII. S. 51.) aus Stärkmehl, Kleber und Faſerſtoff zuſammengeſetzt zeigte. Das in den Apotheken eingeführte präparirte Gerſtenmehl (Farina hordei praeparata) iſt daher nicht als ein aus dieſem Mehl geſchiedener eigenthümlicher Stoff anzuſehen, ſondern die ſämmtlichen Beſtandtheile des Mehls haben durch die Einwirkung der Wärme in ihrer Miſchung eine ſolche Veränderung erfahren, daß es jetzt ein leicht verdauliches Nahrungsmittel darſtellt. Die Bereitung dieſes Präparats iſt dieſe, daß man Gerſtenmehl in einen leinenen Sack ſchüttet und dieſen ſo zubindet, daß zwiſchen dem Mehle und der Zubindung ein Raum von ungefähr 4 Zoll iſt. Der Sack wird hierauf in einem paſſenden Geſchirr unterhalb gemeinen Waſſers ſo aufgehängt, daß er die Wände nicht berührt, und dann wird das Waſſer 14 Stunden hindurch ununterbrochen im Kochen erhalten. Nach dieſer Zeit wird die mehlartige Maſſe herausgenommen, der äußere feſte Theil derſelben entfernt, der innere aber, der ein röthlichweißes Pulver darſtellt, nach ſorgfältigem Trocknen aufbewahrt.

Antimonium. Stibium. Antimon. Spießglanz.

Das Antimon findet ſich ſelten gediegen, meiſtens als Schwefelantimon, dann auch mit Sauerſtoff verbunden, als Spießglanzocker und Weißſpießglanzerz. Es wurde zuerſt gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts dargeſtellt. Das Schwefelantimon war aber ſchon früher bekannt und diente den morgenländiſchen Damen zum Schwarzfärben der Augenbraunen. Das Antimonmetall kann auf verſchiedene Weiſe aus dem Schwefelantimon erhalten werden. Eine der gewöhnlichſten Methoden iſt folgende: Man pulveriſire und vermenge ſehr genau mit einander 4 Theile Schwefelantimon, 3 Theile rohen Weinſtein und 1½ Th. Salpeter, trage das Gemeng nach und nach in einen glühenden Tiegel ein, laſſe die Maſſe nach dem Verpuffen noch ſo lange im Feuer, bis ſie vollkommen geſchmolzen iſt, gieße ſie dann in einen Gießpuckel aus, oder laſſe ſie in dem Tiegel erkalten. Je ſchneller das Schmelzen geſchieht, um ſo weniger Antimon geht verloren. Nach dem Erkalten findet ſich unter einer ſtarren Salzmaſſe (einer Art Spießglanzleber) das reguliniſche

Metall, der ſogenannte Spießglanzkönig (**Regulus antimonii**), von welchem man aber etwa nur den 4ten Theil des angewandten Schwefelantimons erhält, obgleich in dieſem das Metall in dem Verhältniß 4:12 mit dem Schwefel verbunden war. Beim Verpuffen des Gemengs aus Schwefelantimon, Weinſtein und Salpeter wird durch die Reaktion der Salpeterſäure auf die Säure des Weinſteins und auf das Schwefelantimon ſchwarzer Fluß, Schwefelſäure und etwas Antimonoxyd gebildet. Die Kohle des ſchwarzen Fluſſes reduzirt das Antimonoxyd und einen Theil Kali zu Kalium, welches ſich mit dem unverändert gebliebenen Antheil Schwefel zu Schwefelkalium vereinigt, wodurch eine Salzmaſſe entſteht, die aus ſchwefelſaurem und kohlenſaurem Kali, Schwefelkalium mit einem nicht unbedeutenden Antheil des unzerſetzten Schwefelantimons zuſammengeſetzt iſt, und das metalliſche Antimon ſcheidet ſich, den unterſten Raum des Tiegels einnehmend, ab. Jene auf dem Metall aufſitzende Salzmaſſe führt den Namen Spießglanzſchlacken (Scoriae reguli antimonii) und muß in verſtopften Gläſern aufbewahrt werden, wenn man ſie zu einem andern Zweck, z. B. zur Darſtellung des Goldſchwefels benutzen will. Eine andere Methode, das Antimonmetall darzuſtellen, beſteht darin, das Schwefelantimon mittelſt Eiſen zu zerlegen. Man bringe 1 Th. reine Eiſenfeile (oder eiſerne kleine Nägel) in einem hinlänglich großen Schmelztiegel zum Glühen, ſchütte dann 2 Theile gepulvertes (auch ganzes) Schwefelantimon hinzu, bedecke den Tiegel und laſſe die Maſſe, ſie öfters mit einem eiſernen Spatel umrührend, bei allmählig verſtärktem Feuer zum dünnen Fluſſe kommen. Jetzt trage man 2 Theile Salpeter in kleinen Portionen auf den fließenden Inhalt des Tiegels, gieße dann das Ganze in einen erwärmten (mit Kreide ausgeſtrichenen) Gießpuckel, an welchen man, um das Niederſinken des Metalls zu befördern, gelinde klopfen kann. Nach dem Erkalten derſelben findet ſich oben auf eine bräunliche Schlacke, aus Eiſen und Schwefel beſtehend, und unter derſelben das reguliniſche Antimon. Durch nochmaliges Schmelzen mit etwas Schwefelantimon und Zuſatz von wenig Salpeter wird das Metall gereinigt. Berthier empfiehlt als die vortheilhafteſte Methode 100 Th. Schwefelantimon, 60 Hammerſchlag, 45 kohlenſ. *Kali* und 10 Kohlenpulver ſo lange zu ſchmelzen, bis die Maſſe nicht mehr ſchäumt, und ſie dann auszugießen. In dieſem Proceſſe verbindet ſich der Schwefel des Schwefelantimons mit dem Eiſen zu Schwefeleiſen und das Metall wird frei. Der Zuſatz von Salpeter oxydirt das Schwefeleiſen partiell und begünſtiget durch die dabei eintretende Hitze den ſchnellern Fluß der Maſſe, ſo wie die vollkommene Trennung des Antimons, welches ſonſt lange im Schwefeleiſen zertheilt bleibt. Bei Anwendung des Hammerſchlags ſtatt des Eiſens dient die Kohle zur Reduktion deſſelben, und das kohlenſaure Kali zur Beförderung des Fluſſes. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte, gewöhnlich noch etwas eiſenhaltige Metall heißt **Regulus antimonii martialis**, läßt ſich aber durch nochmaliges Umſchmelzen mit Zuſatz von wenig Salpeter vollkommen eiſenfrei erhalten. Sehr häufig wird jetzt das Antimon im Großen dargeſtellt, indem man das Schwefelantimon mit der Hälfte Kohlenpulver ver-

faſſer bei der ſorgfältigſten chemiſchen Prüfung keine Spur von Arſenik erkennen.

Das Antimon hat 3 beſtimmte Oxydationsſtufen, wovon nur die erſte die Eigenſchaften einer Baſis (Oxyd) hat, die 2 letzteren aber ſaurer Natur ſind.

Darſtellung des Oxyds. Wird das Antimon unter dem Zutritt der Luft ſchnell bis faſt zum Kochen erhitzt, ſo entzündet es ſich und glimmt unter Ausſtoßung eines weißen Rauches, der Sauerſtoff aus der Luft anziehend ſich durch Abkühlen zu ſchönen weißen glänzenden Nadeln verdichtet, die man vormals ſilberfarbene Spießglanzblumen, Spießglanzſchnee (flores stibii argentei. Nix stibii) nannte. Die Darſtellung dieſer Blumen geſchieht auf die Weiſe, daß man metalliſches Antimon in einem hohen, runden und in einem guten Windofen ſtehenden Schmelztiegel, über welchen ein anderer, am Boden durchlöcherter ſo geſtürzt wird, daß durch denſelben ein Luftzug ſtatt finden kann, nahe der Weißglühhitze ausſetzt. Das Antimon, ſich allmählig gänzlich in einen weißen Rauch verwandelnd, legt ſich an den kälteren Wänden des obern Tiegels, entweder zu Kryſtallen, oder zu einem weißen Pulver verdichtet zu den genannten Spießglanzblumen an. Die Spießglanzblumen befinden ſich auf der erſten Oxydationsſtufe des Antimons, laſſen ſich in verſchloſſenen Gefäßen von Neuem ſublimiren und löſen ſich etwas in Waſſer auf.

Ein reines Oxyd läßt ſich nach Buchholz aus dem Antimon mittelſt Salpeterſäure darſtellen, indem durch die Einwirkung dieſer Säure auf das Antimonmetall ſtets nur die erſte Oxydationsſtufe entſteht. Man ſetze zu dieſem Zweck 4 Unzen fein gepulvertes reines Antimon in einem Glaskolben mit 8 Unzen mäßig ſtarker Salpeterſäure und 32 Unzen deſt. Waſſers in Berührung und laſſe das Ganze unter öfterm Umſchütteln in einer Temperatur von 55—60° R. ſo lange ſtehen, bis die Entwicklung des Salpetergaſes aufhört, und alles Antimon in eine weiße pulverige Maſſe (Oxyd) verwandelt iſt. Das Antimon entzieht hiebei der Salpeterſäure ſo viel Sauerſtoff, als es, um in Oxyd überzugehen, nöthig hat, während die Salpeterſäure zum Theil als Salpetergas entweicht, das an der atmoſphäriſchen Luft durch Sauerſtoffaufnahme in ſalpetrigſauren Dunſt übergeht, gleichzeitig aber ein kleiner Theil Salpeterſäure mit dem Antimonoxyd ſich zu einem baſiſchen Salz verbindet, welches nun die erwähnte weiße Maſſe darſtellt. Concentrirte Salpeterſäure würde zu heftig auf das Metall einwirken, daher ſie nur mit der 4fachen Menge Waſſers verdünnt, angewendet werden darf. Nachdem die über dem baſiſch ſalpeterſ. Antimonoxyd ſtehende Flüſſigkeit abgegoſſen worden, wird es erſt mehrere Male mit kaltem und dann mit heißem Waſſer ausgewaſchen, hierauf mit Waſſer, welches etwa ½ Unze kohlenſaures Natrum aufgelöſt enthält, 1½ Stunde lang gekocht und endlich mit Waſſer vollkommen ausgeſüßt und getrocknet. Es iſt jetzt, indem durch die Behandlung mit Waſſer und kohlenſ. Alkali alle Säure daraus entfernt worden iſt, in reines Antimonoxyd übergegangen, welches unter dem Namen Stibium oxydatum griseum (Oxydum stibicum) vorſichtig in einem verſchloſſenen Gefäß aufbewahrt werden muß.

Nach Prouſt's Methode läßt ſich aus dem Algarothpulver — eine Verbindung von Antimonoxyd mit einfachem Chlorantimon — reines Antimonoxyd ausſcheiden, wenn das Algarothpulver mit dem 4ten Theil ſeines Gewichts kohlenſ. Natrums und der 8—12fachen Gewichtsmenge Waſſer in einem Glaskolben einige Stunden lang digerirt, dann von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, zu wiederholten Malen mit Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes nicht mehr ſalzig reagirt, und hierauf getrocknet wird. Das Chlorantimon des Algarothspulvers wird durch das Alkali des kohlenſ. Natrums mittelſt doppelter Wahlverwandtſchaft in Antimonoxyd und das kohlenſ. Natrum in Chlornatrium verwandelt, indem das Chlor ſich mit dem Natrium, der Sauerſtoff des Natrums dagegen ſich mit dem Antimon verbindet, die Kohlenſ. aber, weil ſie von dem Antimonoxyd nicht aufgenommen wird, gasförmig entweicht. Noch eine andere Methode, reines Antimonoxyd zu gewinnen, beſteht darin, daß man 4 Theile Stibium oxydatum album (Acidum stibiosum et stibicum), welches durch Behandlung mit Schwefelſäure von allem Kali befreit worden, mit 3 Th. gepulvertem chemiſch-reinem Antimon innig vermengt und, in einem heſſiſchen Tiegel feſt eingeſtampft, bei nach und nach verſtärktem Feuer ½ Stunde lang lebhaft rothglühen läßt. Die Maſſe, welche bald in Fluß kommt, iſt dann etwa noch ¼ Stunde lang unter öfterm Umrühren mit einem Pfeifenſtiel darin zu erhalten und nun dem Erkalten zu überlaſſen. In dieſem Proceß wird das stibium oxydatum album zu Antimonoxyd reducirt, und ein großer Theil des Antimons ſelbſt in Oxyd verwandelt. Die geſchmolzene Maſſe wird hierauf von dem überſchüſſigen Antimon, welches den untern Raum des Tiegels einnimmt, getrennt, aufs Feinſte zerrieben und zum Gebrauche aufgehoben. War das Stibium oxydatum album kalihaltig, ſo tritt dieſes zwar zum Theil außer Verbindung und kann durch Auswaſchen mit Waſſer entfernt werden, ein kleiner Antheil bleibt aber ſelbſt mit dem Oxyd chemiſch verbunden.

Das Spießglanzglas (Vitrum antimonii) und der Spießglanzſafran (Crocus metallorum) ſind mit Schwefelantimon verbundene Spießglanzoxyde. Erſteres ſtellte zuerſt Baſilius Valentinus dar, den Metallſafran aber Ruland aus Freyſingen. Zur Bereitung des Spießglanzglaſes wird feingepulvertes Schwefelantimon auf einem flachen unglaſirten Calcinirſcherben unter fortdauerndem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenſtiele bei ſehr gelindem Feuer ſo lange geröſtet, bis aus dem Schwefelantimon kein Rauch mehr aufſteigt, und daſſelbe in ein graues Pulver verwandelt iſt. Das Feuer darf anfangs nicht zu ſtark ſeyn, weil ſonſt das Schwefelantimon, welches ſehr leichtflüſſig iſt, zuſammenbackt oder ſchmilzt und dann nach dem Erkalten aufs neue pulveriſirt werden muß. Gegen Ende der Arbeit kann es aber ohne Gefahr der Schmelzung vermehrt werden, bis die Röſtung vollendet iſt. Beide Beſtandtheile des Schwefelantimons werden hiebei auf Koſten des Sauerſtoffs der Luft oxydirt, die entſtandene ſchweflige Säure entweicht, und man erhält dann eine graue Maſſe, die aus antimoniger Säure und aus zufälligen Ueberreſten von noch nicht völlig zur

antimonigen S. oxydirtem Antimonoxyd und unzerſetztem Schwefelantimon beſteht, und den Namen Spießglanzaſche (Cinis antimonii) führt. Das Röſten des Schwefelantimons wird erleichtert, und zugleich das leichte Zuſammenfließen deſſelben verhindert, wenn man ihm $\frac{1}{4}$ ſeines Gewichts Kohlenſtaub, oder welches beſſer iſt — da dann kein fixes Alkali und nur wenig Aſche hinzukommt — eben ſo viel Ruß beimiſcht. Dann beſteht die Spießglanzaſche auch nur größtentheils aus Antimonoxyd mit etwas Schwefelantimon verbunden, indem der Kohlenſtoff der antimonigen S. den Sauerſtoff ſo weit entzieht, daß ſie zu Oxyd reduzirt wird. Man bringt nun die Spießglanzaſche in einem vorher bis zum Rothglühen erhitzten heſſiſchen Schmelztiegel in ſchnellen Fluß und verhütet das Einfallen von Kohlen durch Bedeckung des Tiegels mit einem paſſenden Ziegelſtück. Sobald alles vollkommen gleichförmig fließt, wird es auf ein heißes Blech oder eine Marmorplatte, oder auch flache Porzellanſchale ausgegoſſen, auf welchen es, damit es keine Riſſe bekommt und zerſpringt, langſam erkalten muß. Das Spießglanzglas iſt ziemlich durchſichtig, beſitzt eine hyacinthrothe Farbe, die größern Stücke deſſelben geben beim Anſchlagen einen Klang und laſſen ſich leicht zerbrechen; es iſt in einem wohl zu verſchließenden ſteinzeugnen Gefäß aufzubewahren. Während des Schmelzens der Spießglanzaſche zu Glas, ſteigt aus dem Tiegel ein weißer Rauch auf, der ſich an kalten Körpern zu Spießglanzblumen verdichtet, zum Theil auch die Oberfläche des Glaſes bedeckt und von dieſem mit einem Tuch abgewiſcht werden muß. Um ein ſchönes Spießglanzglas zu erhalten, muß die Röſtung des Schwefelantimons ſorgfältig geſchehen und nur ſo weit gehen, daß zwar nicht alle, aber doch die meiſten glänzenden Punkte deſſelben verſchwunden ſind. Iſt die Röſtung ſo weit fortgeſetzt worden, daß alles Schwefelantimon zerſetzt iſt, ſo fließt die Aſche zu keinem vollkommenen Glaſe; doch läßt ſich dieſer Fehler verbeſſern dadurch, daß man das Glas nochmals mit Zuſatz von etwas Schwefelantimon umſchmilzt, oder der Spießglanzaſche vor dem Schmelzen etwas davon beimengt. Iſt dagegen die Aſche wenig geröſtet, (wo ſie zu viel Schwefelantimon enthält), ſo fließt ſie ſchon in geringer Hitze zu einer unvollkommen verglaſten, braunen undurchſichtigen Schlacke, die nicht mehr verbeſſert werden kann. Das Spießglanzglas beſteht aus Antimonoxyd, welches Schwefelantimon aufgelöſt enthält. Bei dem Schmelzen der Spießglanzaſche wird die in derſelben enthaltene antimonige Säure durch das Schwefelantimon partiell desoxydirt und in Antimonoxyd verwandelt, welches ſich mit dem Überreſte des Schwefelantimons vereinigt und das Spießglanzglas darſtellt. Man kann daher auch Spießglanzglas durch Schmelzen des reinen Antimonoxyds mit Schwefelantimon darſtellen, wo dann die Vereinigung beider Stoffe ohne alle Gasentwicklung erfolgt. Wird aber Antimonoxyd ſtatt mit Schwefelantimon mit Schwefel ſelbſt zuſammengeſchmolzen, ſo entwickelt ſich ſchweflige S., indem ein Theil des Oxyds vom Schwefel reduzirt wird, Schwefelantimon ſich bildet, das nun von dem übrigen Oxyd zu Spießglanzglas aufgelöſt wird. Je mehr indeſſen das Verhältniß vom Schwefelantimon zum Oxyd ſteigt, um ſo dunkler wird das Glas; bei

der Hälfte Schwefel erfolgt vollſtändige Reduktion zu Schwefelantimon. Ein ſchönes Spießglanzglas läßt ſich nach Bergmann durchs Zuſammenſchmelzen von 8 Th. Stibium oxydatum album mit 1 Th. Schwefel darſtellen. Das Spießglanzglas iſt im feingepulverten Zuſtand leicht in den Säuren auflöslich mit Zurücklaſſung des Schwefelantimons, das ſich dabei mit kermesähnlicher Farbe abſcheidet. Früher wurde es im feingepulverten Zuſtande in kleinen Gaben innerlich angewendet, oder es wurde auch mit dem achten Theil Wachs verſetzt und ſo lange über gelindem Feuer geſchmolzen, bis ſich Alles zu einer gleichförmigen Maſſe vereinigt hatte, die man unter dem Namen „mit Wachs verbundenes Spießglanzglas“ (Vitrum antimonii ceratum) aufbewahrte. Auch ließ man daraus Becher gießen — Brechbecher — dieſe füllte man mit Wein und ſtellte ſie 12 Stunden hin. Nach dieſer Zeit wurde der Wein als ein Emetikum verabreicht. Das Spießglanzglas wird meiſtentheils aus Fabriken bezogen, und es ſoll demſelben zuweilen Bleiglas beigemengt ſeyn. Da beide Gläſer ſich aber nicht zuſammenſchmelzen laſſen, ſo iſt das Bleiglas ſchon durch ſeine gelbe Farbe leicht zu erkennen, und die Auflöſung eines ſolchen unreinen Spießglanzglaſes in Eſſigſäure gibt auf zugetröpfelte Schwefelſäure einen weißen Niederſchlag von Bleivitriol. Glüht man etwas davon mit Kohlenpulver und Kali vermengt in einem Schmelztiegel, ſo findet ſich unter der ſchwarzen Schlacke ein Metall, das, wenn es Antimon iſt, ſich pulvern, iſt es aber Blei, ſich zu dünnen Blättchen ſchlagen läßt. Da das Spießglanzglas die Erden im Fluſſe leicht auflöſt, ſo hält es auch gewöhnlich einen Theil aus dem Schmelztiegel aufgenommene Kieſelerde in ſich, die, bei deſſen Löſung in Säuren, ſich zum Theil als Gallert abſcheidet, zum Theil aber davon mit aufgenommen wird.

Der Metallſafran (Crocus metallorum. Stibium oxydatum fuscum) wird auf folgende Weiſe dargeſtellt: Man menge gleiche Theile gepulvertes Schwefelantimon und reinen Salpeter genau mit einander und zünde dieſes Gemenge in einem eiſernen Topf oder Mörſer mit einer glühenden Kohle, am beſten auf einem freien Platze, an. Es findet ſogleich ein lebhaftes Verpuffen ſtatt und es bleibt eine leberfarbene Maſſe zurück, die unter dem Namen Spießglanzleber (Hepar antimonii) officinell iſt. Beträgt die verpuffende Maſſe aber einige Pfund, ſo kommt ſie in feurigen Fluß, ſich beim Erkalten in 2 Lagen theilend, wovon die obere eigentliche Spießglanzleber, d. h. ein Gemenge von ſchwefelantimonhaltigen Schwefelkalium und ſchwefelſaurem Kali, die untere aber eine ſchwarzbraune Maſſe, nehmlich eigentlicher Crocus mit einem Theil der Subſtanz der obern Lage iſt. Beide Lagen können, wenn man die obere als Hepar benutzen will, durch Hammerſchläge von einander getrennt werden. Die untere, oder auch die geſammte Maſſe, wird hierauf fein gepulvert und in einem eiſernen Keſſel ſo oft und ſo lange mit Waſſer ausgekocht, bis dieſes ganz geſchmacklos abläuft. Es bleibt ein ſafranbraunes Pulver zurück, welches getrocknet den Crocus metallorum darſtellt. Bei dem Verpuffen des Gemengs aus Schwefelantimon und Salpeter wird wegen der geringen Menge Salpeters nur ein Theil des Schwefels durch den

Sauerſtoff der Salpeterſäure in Schwefelſäure verwandelt, welche ſich nun mit aus dem Salpeter frei gewordenem Kali verbindet. Doch wird hiezu nicht aller Sauerſtoff verwendet, ſondern ein Theil deſſelben verbindet ſich auch mit dem Antimon zu Oxyd. Ein Theil des Letztern wird auch durch den Sauerſtoff des von der erzeugten Schwefelſ. nicht gebundenen Kalis gebildet, welches dadurch zu Kalium reduzirt, ſich mit dem Schwefel verbindet, ſo daß aus Schwefelantimon und Kali durch Austauſch der Beſtandtheile Antimonoxyd und Schwefelkalium entſtehen. Ein beträchtlicher Antheil Schwefelantimon bleibt aber unzerſetzt, ſo daß die durchs Verpuffen entſtandene Leber außer dem ſchwefelſauren Kali aus einer auflöslichen Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon und einem unauflöslichen Gemenge von 2 Stoffen beſteht, nehmlich aus einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Das Waſſer löſt aus dieſem Gemenge das ſchwefelſaure Kali und die auflösliche Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon auf, und das Unaufgelöſte iſt das erwähnte Gemenge aus einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali und einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, ſo daß der Crocus metallorum nicht reines Oxydum stibicum cum sulphureto stibii iſt, ſondern zugleich Oxydum stibicum cum kali enthält. Der Metallſafran iſt gut ausgeſüßt, völlig geruch- und geſchmacklos, ſelbſt in vielem Waſſer kaum merklich, aber in verdünnter Ätzlauge leicht auflöslich; jedoch in Digeſtion mit einer ſtärkern Lauge wird er nicht verändert. In den meiſten Säuren, ſelbſt ſchwachen Pflanzenſäuren, iſt der Crocus noch leichter (bis auf einen Theil Schwefelantimon) auflöslich, als das reine Antimonoxyd, daher er früher zur Bereitung des Brechweinſteins angewendet wurde. Verdünnte Salzſäure, die auf Schwefelantimon nicht mehr wirkt, löſt aus dem Spießglanzſafran die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf; von concentrirter Salzſäure wird er aber leicht und mit Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas ohne Rückſtand aufgelöſt. Wenn man Stibium oxydatum album mit der Hälfte Schwefelantimon zuſammenſchmilzt, ſo entſteht ebenfalls Metallſafran vermiſcht mit Schwefelkalium.

Das reine Antimonoxyd mit Hülfe der Salpeterſäure dargeſtellt oder aus dem Algarothpulver geſchieden, iſt nicht ſo weiß wie die Spießglanzblumen, ſondern geht immer etwas ins Graue. Es iſt geſchmacklos, wirkt aber doch Brechen erregend, wird beim Erhitzen gelb, und wenn man es in einem offenen Gefäße an einer Kante ſchnell erhitzt, ſo entzündet es ſich und verbrennt, wie Torf, zur antimonigen Säure. — Geglüht ſchmilzt es zu einer gelblichen Flüſſigkeit, welche bei Zutritt der Luft dichte weiße Dämpfe verbreitet und in Spießglanzblumen übergeht. In einer Retorte bei Ausſchluß der Luft geſchmolzen erhält es ſich lange Zeit in Fluß, ohne auf das Glas zu wirken, welches nur erſt in hoher Temperatur erfolgt; beim Erſtarren bildet es eine weißgraue, kryſtalliniſche, asbeſtartige Maſſe. In der Schmelzbarkeit ſteht es dem Blei- und Wismuthoxyd nicht nach. Das Antimonoxyd wird auf der Kohle leicht reduzirt, desgleichen auch von Schwefelantimon.

Mit den Säuren bildet es die Antimonſalze, dieſen die brechenerregende Eigenſchaft mittheilend; ſie ſind entweder farblos, oder haben eine ſchmutzig gelbe oder rothe Farbe, und in Waſſer theils auflöslich, theils unauflöslich; die concentrirten Auflöſungen dieſer Salze werden bei größerer Verdünnung mit Waſſer zum Theil in baſiſche unauflösliche und ſaure in Waſſer auflösliche Verbindungen zerſetzt. Den baſiſchen Antimonſalzen kann durch viel Waſſer noch mehr Säure entzogen werden; da jedoch die überbaſiſchen Salze meiſtens ein wenig in Waſſer löslich ſind, ſo nimmt die Menge des Salzes bei zu großem Überſchuſſe von Waſſer wieder ab. Aus den Antimonſalzen wird durch Ätzalkalienauflöſung das Oxyd als weißes Hydrat gefällt; da ſich daſſelbe aber gegen die Alkalien wie eine ſchwache Säure verhält, ſo geht es mit dieſen eine Verbindung ein, wenn die Alkalien im Überſchuß zugeſetzt werden. Wird das friſch gefällte Antimonoxydhydrat mit Auflöſungen von Ätzkali oder Ätznatrum digerirt, ſo löſt ſich nicht nur ein Theil davon in der alkaliſchen Flüſſigkeit auf, ſondern das zurückbleibende weiße körnige Pulver iſt eine neutrale Verbindung von Antimonoxyd mit Kali in ſtarrer Form, die ſich nur ſchwer im Waſſer auflöſt. Schwefelwaſſerſtoffgas und hydrothionſaure Schwefelalkalimetalle bringen in den Auflöſungen der Antimonſalze einen orangefarbenen Niederſchlag Schwefelantimon hervor, Zink, Cadmium und Eiſen dagegen einen ſchwarzen; der letztere iſt fein zertheiltes metalliſches Antimon. Durch eine Auflöſung des Cyaneiſenkaliums werden dieſe Salze nur ſo wie durch Waſſer verändert. Das reine Antimonoxyd muß ſich in Eſſigſäure und in concentrirter Salzſäure, ſo wie bei Gegenwart von Waſſer auch im Weinſtein vollſtändig auflöſen und an die damit digerirten Alkalien weder Salpeter- noch Salzſäure abgeben. Die Prüfung deſſelben auf fremde Beimiſchungen iſt, wie bei Regulus antimonii angegeben worden, vorzunehmen. Es beſteht aus 1 At. Antimon 1½ At. Sauerſtoff. Das Antimonoxyd findet ſich auch natürlich als Antimonblüthe, dann in dem weißen erdigen Spießglanzerze von Tonavara in Spanien. Dieſes Erz, welches urſprünglich Schwefelſpießglanz war, geht unmerklich in den Zuſtand des Oxyds über; es gibt Stücke davon, deren Mittelpunkt noch vollſtändiges Schwefelantimon iſt. Die Abſcheidung des Schwefels und der Erſatz deſſelben durch den Sauerſtoff verändern nichts in der Form des Foſſils. Alle Antimonoxyde werden mit Kohle oder Öl in einem Schmelztiegel erhitzt reducirt, die vollſtändige Reduktion gelingt aber nur dann, wenn Kali oder eine andere Subſtanz vorhanden iſt, welche das Schmelzen des Antimons erleichtert.

Die 2te Oxydationsſtufe des Antimons, die antimonige Säure, (Acidum stibiosum) bildet ſich beim Röſten von Schwefelantimon und Erhitzen von Antimonoxyd unter Luftzutritt und beim ſtarken Glühen von Antimonſäure. Sie wird im reinen Zuſtande erhalten, wenn man gepulvertes Antimon zuerſt mit verdünnter Salpeterſäure digerirt, dann concentrirte Salpeterſäure darüber bis zur Trockne abzieht, und endlich die zurückbleibende Maſſe ſo lange roth glüht, bis die anfänglich gelbe Farbe in eine weiße übergegangen iſt. Die antimonige Säure entſteht gleichfalls, wenn die Antimon-

ſäure heftig geglüht wird, wobei Entwicklung von Sauerſtoffgas ſtatt findet. Daß die durch Röſten des Schwefelantimons entſtehende Spießglanzaſche größtentheils aus antimoniger Säure beſteht, iſt ſchon oben bei der Beſchreibung der Darſtellungsweiſe des Spießglanzglaſes erwähnt worden. Die antimonige Säure iſt ein weißes Pulver, welches ſich beim jedesmaligen Erhitzen gelb färbt, viel weniger ſchmelzbar, als Antimonoxyd iſt und ſich in Waſſer nicht auflöſt. Durch Glühen mit Kohle wird ſie zu Metall reduzirt; die Reduktion erfolgt aber weit ſchwieriger, als beim Oxyd; vor dem Löthrohr verfliegt ſie auf der Kohle in der innern Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, indem das Metall, ſo wie es reduzirt wird, ſich verflüchtigt, wobei die Kohle im Umkreis mit friſchgebildetem Oxyd beſchlägt; nur bei Zuſatz von Alkali laſſen ſich beim Schmelzen auf der Kohle Metallkugeln erhalten. Die antimonige Säure verbindet ſich auf naſſem und trocknem Wege mit den Salzbaſen zu antimonigſauren Salzen; aus dieſen in Waſſer aufgelöſten Salzen wird durch Säuren die antimonige Säure als Hydrat ausgeſchieden, welches in weißen Flocken zu Boden fällt. Mehrere antimonigſaure Salze zeigen bei einer höhern Temperatur ein Erglimmen, nach welchem ſie kaum noch durch Säuren zerſetzbar ſind. Die waſſerhaltende antimonige Säure röthet auch nach dem ſorgfältigſten Auswaſchen mit Waſſer das Lakmuspapier, gibt beim Erhitzen 5,26 Procent reines Waſſer und verliert dann die Eigenſchaft Lakmus zu röthen. Die antimonige Säure wird als Hydrat von der Salzſäure aufgelöſt; aber ſie ſetzt ſich entweder ſogleich oder nach einiger Zeit wieder ab, wenn der Auflöſung Waſſer zugeſetzt wird. In der Schwefelſäure iſt ſie in geringer Menge auflöslich, in Salpeterſäure aber nicht. Durch Schwefelwaſſerſtoffgas wird ſie aus dieſen Auflöſungen pomeranzengelb gefällt. Gegen Schwefel verhält ſie ſich, wie das Antimonoxyd; mit Antimonoxyd zuſammengeſchmolzen, wird ſie zu Antimonoxyd, indem das zugeſetzte Metall durch Vertheilung des Sauerſtoffs ſelbſt in Oxyd übergeht. Wird die antimonige Säure mit Eiſen und mit Salzſäure digerirt, ſo ſcheidet ſich metalliſches Antimon als ein ſchwarzes Pulver ab. Die antimonige Säure beſteht nach Thomſon aus 80,84 Antimon und 19,16 Sauerſtoff, iſt demnach zuſammengeſetzt aus 1 Doppelat. Antimon und 4 At. Sauerſtoff.

Die 3te Oxydationsſtufe des Antimons oder die Antimonſäure (Acidum stibicum) wird erhalten beim Verpuffen des Antimons mit überſchüſſigem Salpeter, oder, wenn man Antimon in Königswaſſer auflöſt, die Auflöſung zur Trockne verdampft, dann Salpeterſäure zuſetzt und die Maſſe bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, ſo lange erhitzt, bis alle Salpeterſ. verdampft iſt. Die Antimonſäure zeichnet ſich vor den übrigen Oxyden dieſes Metalls durch die blaßzitronengelbe Farbe aus, die beim jedesmaligen Erhitzen dunkler erſcheint, welche dunkelgelbe Farbe ſie auch beim Erkalten beibehält, wenn ihr noch Salpeterſäure beigemiſcht iſt. Bei anhaltender Rothglühhitze verwandelt ſie ſich unter Sauerſtoffgasentbindung in antimonige Säure. Sie iſt geſchmacklos, in Waſſer unauflöslich, Lakmus nicht röthend und wird, wenn ſie aus ihren Salzen durch Säuren gefällt worden,

als Hydrat nur von der Salzſäure und Weinſteinſäure, von letzterer aber nur in geringer Menge aufgelöſt. Wird die Auflöſung der Antimonſäure in Salzſäure mit wenigem Waſſer verdünnt, ſo ſchlägt ſie ſich ſogleich oder nach einer Weile nieder; wenn man jedoch der Auflöſung auf einmal viel Waſſer zuſetzt, ſo bleibt die Auflöſung klar, was mit der Auflöſung der antimonigen Säure nicht der Fall iſt. Mit den ſalzfähigen Grundlagen bildet ſie ſowohl auf naſſem als trocknem Wege die antimonſauren Salze, die theils in Waſſer auflöslich, theils darin unauflöslich ſind; Letzteres iſt auch der Fall, wenn ſie einen Überſchuß an Säure beſitzen. Die Auflöſungen der antimonſauren Salze werden durch andere Säuren, ſelbſt durch Kohlenſäure, zerlegt, und die Antimonſäure fällt als ein weißes Pulver (Antimonſäurehydrat) nieder, das jetzt Lakmuspapier röthet, in der Hitze aber das Waſſer verliert, und dann wieder eine blaßgelbe Farbe annimmt. Die Antimonſäure zerſetzt die kohlenſauren Alkalien auf dem naſſen Wege nicht; dagegen treibt ſie aber beim Erhitzen mit den kohlenſauren Alkalien die Kohlenſäure aus. Die antimonſauren Salze zeigen, wie die antimonigſauren Salze, beim Erhitzen bis zum Glühen oft Verbrennungsphänomene und ſind dann nur ſchwierig oder gar nicht mehr durch Säuren zerſetzbar. In den übrigen Eigenſchaften kommt die Antimonſäure mit den vorhergehenden Oxydationsſtufen des Antimons überein, wird daher auch, wie die antimonige Säure, bei Digeſtion mit Eiſen und Salzſäure zu Metall reduzirt. Sie beſteht aus 73,33 Antimon und 26,67 Sauerſtoff, iſt daher zuſammengeſetzt aus 1 Doppelat. Antimon und 5 At. Sauerſtoff.

Aus den beiden Antimonſäuren oder aus den ſauren Kaliſalzen derſelben (je nachdem die neue oder alte Bereitungsart gewählt wurde) beſteht nun dasjenige officinelle Präparat, welches den Namen ſchweißtreibender Spießglanz (Antimonium diaphoreticum. Stibium oxydatum album) führt. Zu deſſen Darſtellung vermenge man 2 Theile gepulvertes Schwefelantimon mit 3 Theilen reinen trocknen gepulverten Salpeters und trage dieſes Gemenge mittelſt eines eiſernen Löffels in kleinen, etwa Loth ſchweren Antheilen nach und nach in einen ſchon vorher rothglühend gemachten heſſiſchen Schmelztiegel ein. Es entſteht jedesmal ein lebhaftes Verpuffen, und es iſt nicht eher eine neue Portion einzutragen, bis die erſtere vollkommen verpufft iſt, wobei man ſich in Acht zu nehmen hat, daß keine Kohlenſtückchen in den Tiegel fallen, oder daß nicht an dem Löffel, womit man einträgt, etwas von der glühenden Maſſe hängen bleibt, weil dadurch das ganze Gemeng zum größten Nachtheil des Arbeiters entzündet werden würde. Während des Verpuffens ſetzt ſich oben am Rande und den Seitenwänden des Tiegels ein weißgelblicher oder lichtbräunlicher kryſtalliniſcher Anflug (Spießglanzblumen) an, welcher ſorgfältig mit einem Spatel abgeſtoßen und mit der glühenden Maſſe wieder gemiſcht werden muß, damit dem Präparat kein brechenerregendes Antimonoxyd beigemengt bleibt. Nachdem die Verpuffung des ganzen Gemenges beendigt iſt, erhält man die Maſſe noch ½ Stunde lang im Weißglühfeuer; dann wird ſie noch glühend und weich mit einem

eiſernen Löffel ausgeſchöpft, in kleinen Haufen auf ein Eiſenblech gelegt und, nachdem ſie etwas verkühlt hat, ſogleich in einem eiſernen Mörſer fein gepulvert, wo ſie nun das unausgewäſchene ſchweißtreibende Spießglanz (Antimonium diaphoreticum non ablutum) darſtellt. Wird dagegen die verpuffte und gepulverte Maſſe noch heiß in die 10 bis 15fache Menge kochendes Waſſer eingetragen, und die Auflöſung der dabei befindlichen Salze durch anhaltendes Umrühren befördert, dann das ſich am Boden abgeſetzte Pulver durch ein Filter geſchieden und ſo oft mit kochendem Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes geſchmacklos abfließt, ſo ſtellt es nach dem Trocknen das ausgewäſchene ſchweißtreibende Spießglanz (Antimonium diaphoreticum ablutum) dar. Bei dieſem Proceß orydirt ſich auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure das Antimon des Schwefelantimon zur Antimonſäure, und der Schwefel deſſelben zur Schwefelſäure, weil hier die Menge des Sauerſtoffs hinreicht, ſowohl das Antimon, als den Schwefel zur höchſten Stufe zu orydiren. Durch die bei der Verpuffung entſtehende ſtarke Hitze wird aber ein Theil der gebildeten Antimonſäure wieder in antimonige Säure verwandelt, welche beide Säuren ſich nebſt der Schwefelſäure mit dem aus dem Salpeter frei gewordenen Kali verbinden, ſo daß das verpuffte Gemenge (das Antimonium diaphoreticum non ablutum) aus antimonigſaurem, antimonſaurem und ſchwefelſaurem Kali beſteht, nebſt dem nicht zerſetzten Antheil Salpeter, der im Überſchuß vorhanden war, der aber durch die ſtarke Hitze theilweiſe in ſalpetrigſaures Kali übergegangen iſt. Wird nun dieſes Gemenge mit kochendem Waſſer behandelt, ſo zerfallen die antimonſauren Salze in ſaure und baſiſche Verbindungen, von denen die letzteren nebſt dem ſchwefelſauren und ſalpeterſ. Kali vom Waſſer aufgelöſt werden, die ſauren antimonſauren Salze aber unaufgelöſt zurückbleiben, die nun das Antimonium diaphoreticum ablutum darſtellen. Wird das erſte Abſüßwaſſer der verpufften Maſſe abgedampft, und die abgedampfte Flüſſigkeit in die Kälte geſtellt, ſo kryſtalliſirt der überſchüßig zugeſetzte, aber durch die ſtarke, bei der Verpuffung ſtatt findende Hitze zum Theil in ſalpetrigſaures Kali verwandelte Salpeter in Verbindung mit ſchwefelſaurem Kali heraus, der den Namen Spießglanzſalpeter (Nitrum antimoniatum) führt. Dieſes Salz hat das Anſehen des Salpeters, wird an der Luft feucht, entwickelt, mit verdünnten Säuren übergoſſen, rothe Dämpfe von ſalpetriger Säure, enthält aber kein antimonſaures Salz. Tröpfelt man in das Auswaſchwaſſer des Antimonium diaphoreticum irgend eine Säure, ſo fällt ein weißes Pulver (antimonige Antimonſäurehydrat) nieder, das ehemals den Namen Perlmaterie (Materia perlata) führte. Dampft man das Abſüßwaſſer des Antim. diaphor. bis zur Trockne ab, ohne den Salpeter durch Kryſtalliſation oder die Antimonſäure durch Säuren zu ſcheiden, ſo hat man den eingedickten Spießglanzſalpeter (Nitrum antimoniatum inspissatum), der die oben erwähnten, in dem Abwaſchwaſſer enthaltenen, Salze enthält.

Die neue pr. Pharmacop. ſchreibt vor, ſtatt des Schwefelantimons metalliſches Antimon zur Bereitung des Stibium oxydatum album anzuwenden.

Nach dieſer Vorſchrift wird 1 Theil gepulvertes Antimonmetall mit 2½ Theilen gereinigtem Salpeter vermengt und auf die oben angegebene Weiſe vorſichtig verpufft. Die verpuffte Maſſe iſt gleichfalls noch ½ Stunde hindurch der Glühhitze auszuſetzen, dann noch heiß in kochendes deſtillirtes Waſſer zu tragen, und dem kochenden Gemenge ſo viel verdünnte Schwefelſäure zuzuſetzen, bis dieſe ein wenig vorwaltet. Die Schwefelſäure zerſetzt ſowohl die in dem Abwaſchwaſſer befindlichen, als die im Rückſtand verbliebenen antimonſauren Salze in Hydrate der antimonigen Säure und Antimonſäure, ſo daß zwiſchen dem auf dieſe Weiſe dargeſtellten Stibium oxydatum album und der vorangeführten Perlmaterie kein Unterſchied ſtatt findet. Von dem auf die ältere Weiſe blos durch Auswaſchen der verpufften Maſſe mit Waſſer dargeſtellten Antimon. diaphoreticum iſt das nach der neuen Vorſchrift bereitete Präparat jedoch darin verſchieden, daß jenes Kali enthält, demnach aus ſaurem antimonſaurem Kali beſteht, dieſes aber blos ein Gemenge aus den beiden Hydraten der Antimonſäuren darſtellt, jedoch in unbeſtimmten Verhältniſſen; denn nach Maßgabe der Dauer des Glühens und des dabei angewandten Hitzgrades wird mehr oder weniger Antimonſäure unter Ausſcheidung von Sauerſtoffgas in antimonige Säure verwandelt worden ſeyn. Das aus dem Antimonmetall durch Verpuffen mit Salpeter bereitete Antimon. diaphoret. iſt aber dem nach der ältern Vorſchrift aus Schwefelantimon bereiteten dann in ſeiner Miſchung ganz gleich, wenn es blos mit Waſſer ohne Zuſatz von Schwefelſäure ausgewaſchen wurde; es beſteht dann ebenfalls aus ſaurem antimonig- und antimonſ. Kali. Das Ausſüßwaſſer enthält dann blos baſiſch antimonſ. Kali mit dem unzerſetzt gebliebenen Salpeter; ſchwefelſaures Kali iſt aber nicht darin enthalten.

Das wohlausgeſüßte ſchweißtreibende Spießglanz beſitzt eine blendend weiße Farbe, völlige Geruch- und Geſchmackloſigkeit, läßt ſich leicht in Stücke brechen und fein reiben, erregt aber, innerlich angewendet, kein Erbrechen. Es iſt in Waſſer unauflöslich, ſoll ſich aber nach Dörffurth (deutſches Apothekerb. 2 Th. S. 2042) in der 400fachen Menge Waſſer auflöſen und daraus beim Verdunſten der Auflöſung in kleinen glänzenden Kryſtallen anſchießen. Mit Säuren darf es nicht aufbrauſen, ſich auch darin mit Ausnahme der Salzſäure nicht auflöſen, aus welcher Auflöſung es durch Schwefelwaſſerſtoffgas zu Goldſchwefel gefällt wird. Mit Waſſer und Weinſtein digerirt, wird es zwar aufgelöſt, bildet aber keinen Brechweinſtein, ſondern nur eine zähe, luftbeſtändige, leicht lösliche Maſſe. Für ſich allein iſt es höchſt feuerbeſtändig und erſt in ſtärkſter Gluth zu einer gelben glaſigen Schlacke ſchmelzend, wobei es ſich zum Theil zu Metall reduziren ſoll. Mit ſchwarzem Fluß (2 Th. rohen Weinſtein mit 1 Th. Salpeter verpufft) verſetzt, und in einem Tiegel bei ſtarker Hitze geſchmolzen, wird das Antim. diaph. zu Metall hergeſtellt. Gegen Schwefel und metalliſches Antimon verhält es ſich, wie die reinen Antimonſäuren. Das Antim. diaphor. non ablutum iſt, zu Pulver zerrieben, von weißer Farbe und hat einen ſalzigen Geſchmack. Es beſteht aus den antimonſauren Kaliſalzen, Salpeter und ſchwefelſaurem Kali.

An der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlenſäure an, wodurch es nicht nur bald klümpricht und nach und nach breiartig wird, ſondern auch durch die Kohlenſäure eine Zerſetzung erleidet, die ſich mit dem Kali der antimonſauren Kaliſalze verbindet, wobei zuletzt, wenn das kohlenſ. Kali ſich völlig mit Kohlenſ. geſättigt hat, die Salzmaſſe die vorige trockne Beſchaffenheit ziemlich wieder annimmt. Dieſes Präparat muß in einem wohl verſchloſſenen Gefäße an einem trocknen Ort aufbewahrt werden; denn ſchlecht aufbewahrt, verliert es ſeine weiße Farbe, wird gelb oder grau und iſt nun zum Arzneigebrauch untauglich.

Das ſchweißtreibende Spießglanz muß, wie ſchon angeführt worden iſt, eine weiße oder doch nur kaum merklich gelbliche Farbe beſitzen; iſt die Farbe ſchmutzig gelb, und gibt die damit digerirte verdünnte Salzſäure mit Blutlaugenſalz einen blauen Niederſchlag, ſo iſt es mit Eiſenoxyd verunreinigt. Ein Braunſteingehalt des Präparats, der ihm eine graue oder graugelbe Farbe ertheilt, gibt ſich zu erkennen, wenn daſſelbe mit 2—3 Theilen Ätzlauge in einen ſilbernen Tiegel eingedickt, und der Rückſtand in deſtill. Waſſer aufgelöſt wird, welche Auflöſung jetzt die Eigenſchaften des mineraliſchen Chamäleons zeigt (ſ. Manganesium). Die höchſt gefährliche Beimiſchung des brechenerregenden Antimonoxyds läßt ſich entdecken, wenn man das Antim. diaph. mit ſtarkem deſtillirtem Eſſig übergießt und eine Zeitlang damit digerirt. Setzt man dann der abfiltrirten Flüſſigkeit Schwefelwaſſerſtoffſäure zu, ſo entſteht ein rothbrauner Niederſchlag, auf zugeſetzte Blutlauge aber ein weißer Präcipitat. Sollte das Präparat mit Bleiweiß oder Kreide verfälſcht ſeyn, ſo wird in dem damit digerirten und abfiltrirten Eſſig im erſten Fall durch Schwefelwaſſerſtoff Schwefelblei in ſchwarzbraunen Flocken gefällt werden, im zweiten Fall aber die Flüſſigkeit einen bitterlich kalkartigen Geſchmack beſitzen und auf zugetröpfelte kohlenſaure Kaliauflöſung zwar ein weißes Pulver niederfallen, das aber beim Übergießen mit flüſſiger Schwefelwaſſerſtoffſäure ſeine Farbe nicht verändert. Beigemengte Kieſelerde bleibt im Rückſtande, wenn das Ant. diaph. in Salzſäure aufgelöſt wird. Sind die Salze nicht gehörig ausgewaſchen worden, ſo zeigt das damit abgekochte Waſſer einen ſalzigen Geſchmack und hinterläßt nach dem Verdampfen zur Trockne einen ſalzigen Rückſtand. War das zum ſchweißtreibenden Spießglanz angewandte Schwefelantimon oder das metalliſche Antimon arſenikhaltig, ſo iſt es dann ebenfalls nicht frei von dieſer gefährlichen Beimiſchung. Der Arſenik gibt ſich zu erkennen durch den knoblauchartigen Geruch, den das Präparat auf glühende Kohlen geſtreut, entwickelt, und dadurch, daß es, mit Kohle in einer Glasröhre geglüht, metalliſches Arſenik ſublimiren läßt. Nach ältern Erfahrungen ſcheint es nicht unwahrſcheinlich zu ſeyn, daß das Antimon. diaphor., den Lichtſtrahlen ausgeſetzt, eine Desoxydation zu Oxyd erleidet, indem es, lange aufbewahrt, eine brechenerregende Beſchaffenheit erlangen ſoll. Es iſt daher zweckmäßig, dieſes Mittel nicht nur in gut verſtopften, ſondern auch in ſchwarz angeſtrichenen, die Lichtſtrahlen abhaltenden gläſernen oder ſteinzeugnen Gefäßen aufzubewahren.

Wenn man gleiche Theile Regulus Antimonii und Zinn miteinander ſchmilzt, den entſtandenen zinnhaltigen König pulvert und dann mit 4 Th. Salpeter verpuffen läßt, ſo erhält der entſtandene und mit Waſſer ausgeſüßte Kalk den Namen Poters Pulver gegen die Schwindſucht (Antihecticum Poterii). Dr. James's Pulver wird dadurch bereitet, daß man 2 Th. Schwefelantimon, 1 Th. calcinirte Knochen und 4 Th. Salpeter mit einander verpufft, und die verpuffte Maſſe fein reibt. Es beſteht aus Antimon. diaphor., ſchwefelſ. Kali, phosphorſ. Kalk und einer geringen Menge Gyps.

Das Antimon verbindet ſich mit dem Schwefel in drei verſchiedenen Verhältniſſen, nehmlich zu einfach, anderthalb und doppelt Schwefelantimon, von denen aber nur die erſtere und letztere officinelle Verbindungen ſind. Das einfache Schwefelantimon, gewöhnliches Schwefelantimon oder Schwefelſpießglanz (Antimonium crudum. Stibium sulphuratum nigrum) findet ſich ziemlich häufig im Mineralreich als Grauſpießglanzerz und wird durch Ausſchmelzen von ſeinen Beimengungen gereinigt. Dieſe Abſonderung wird auf die Weiſe verrichtet, daß man das gröblich zerſchlagene Erz in hohe cylindriſche, am Boden durchlöcherte Töpfe von gemeinem Töpferzeuge füllt, dieſe auf etwas weitere Töpfe ſtellt, in welche der Boden des obern Gefäßes 2 bis 3 Zoll tief reicht. Die letzteren werden in einem Kreiſe in die Erde gegraben, dann die gefüllten cylindriſchen Gefäße darauf geſtellt, die Fugen zwiſchen beiden verklebt, und innerhalb des Kreiſes Feuer gemacht. Das Schwefelantimon ſchmilzt vermöge ſeiner Leichtflüſſigkeit, fließt durch den durchlöcherten Boden in den untern Topf, erkaltet hier und nimmt die Form an, in der es im Handel vorkommt. Das aus Ungarn kommende wird für das beſte gehalten; es beſitzt die Form von ſtumpfen kegelförmigen Maſſen oder Broden, iſt auswendig rauh, inwendig glänzend und ſtrahlend. Die dichteren und ſchwereren Maſſen oder Kuchen, welche im Querbruche nur wenig glänzen und gleichſam getäfelt erſcheinen, der Länge nach zerbrechen, aber breite und lange, ſehr glänzende blaugraue, theils parallele, theils überzwerglaufende Streifen zeigen, ſind als das reinſte Schwefelantimon vorzuziehen. Zum pharmaceutiſchen Gebrauche wählt man auch nur den unteren ſpitzigen Theil des Kuchens, indem der obere breite Theil leichter und ſchlackichter iſt. Dasjenige, welches faſt durchaus ſchlackicht, leicht und ſchwammig iſt, das inwendig Blaſen hat, und deſſen Streifen ſehr ſchmal, klein und völlig unregelmäßig ſind, das gepulvert im Schmelzfeuer Unreinigkeiten zurückläßt, muß verworfen werden. Das Schwefelantimon beſitzt eine ſchwarze oder vielmehr bleigraue Farbe, färbt ſtark ab, iſt ſpröde, läßt ſich leicht zerreiben und gibt, wenn es chemiſch rein iſt, ein rothbraunes Pulver; das käufliche ſtellt dagegen zerrieben ſtets ein ſchwarzes Pulver dar. Es iſt geruch- und geſchmacklos, unauflöslich in Waſſer und luftbeſtändig, geht aber im gepulverten Zuſtande allmählig theilweiſe in Oxyd über. Leicht ſchmelzend im Feuer, bleibt es jedoch bei abgehaltener Luft unverändert, erſt in hoher Temperatur ſich verflüchtigend. Beim Röſten unter Luftzutritt verwandelt es ſich, indem ſeine beiden Beſtandtheil ſich größtentheils oxydiren, in die oben

erwähnte Spießglanzaſche; in ſtarker Hitze verbrennt es mit blauer Flamme. Wird es in einem Tiegel erhitzt, auf dem mehrere Aludel (Vorſtöße von Steingutmaſſe, die unten und oben offen, in der Mitte bauchig ſind) ſo übereinander ſtehen, daß die Luft das Schwefelantimon durch eine ſeitwärts in dem untern Aludel angebrachte Öffnung berühren kann, ſo verbrennt ein Theil des Schwefels, das Metall wird oxydirt, und das oxydirte Antimon verwandelt ſich in Verbindung mit etwas Schwefel oder vielmehr Schwefelantimon in Dampf, der, in die Höhe ſteigend, ſich in den Aludeln anlegt. Nach dem Erkalten findet man in den oberen Aludeln einen graugelben, unter dieſen einen rothgelben, unter dieſen wieder einen hellgelben Anflug, der aber von den ſilberfarbenen Spießglanzblumen ſehr verſchieden iſt, und als Rückſtand bleibt Spießglanzaſche. Erwärmte concentr. Salzſ. bildet mit Schwefelantimon, indem die gegenſeitigen Beſtandtheile ſich austauſchen, Schwefelwaſſerſtoffgas und Antimonchlorür; in der Kälte wirkt die Salzſ. nur wenig darauf ein. Chlorgas verwandelt erwärmtes Schwefelantimon in Chlorſchwefel und Antimonchlorid. Durch erhitzte Salpeterſäure wird es in ungelöſt bleibendes baſiſch ſalpeterſaures Antimonoxyd umgeändert, während zugleich der größte Antheil Schwefel in Schwefelſäure übergeht, die an einen Theil des Antimonoxyds tritt. Kochendes Vitriolöl erzeugt mit Schwefelantimon unter Entwicklung von ſchwefliger S. und Zuſammenſchmelzen des Schwefels eine durch Waſſer gefällt werdende Löſung von ſaurem ſchwefelſaurem Antimonoxyd. Waſſerſtoffgas, über glühendes Schwefelantimon ſtreichend, bildet Schwefelwaſſerſtoffgas unter Reduktion des Metalls. Kohle zerſetzt es in ſtarker Glühhitze in Schwefelkohlenſtoff und in Metall. Mit Salpeter verpufft es in der Glühhitze zu den oben bei Antimon. diaphor. erwähnten Verbindungen. Viele Metalle entziehen dem Schwefelantimon in der Glühhitze den Schwefel; das abgeſchiedene Antimon nimmt dann den überſchüſſig zugeſetzten Theil des andern Metalls auf. Gleich den Metallen wirken mit Kohle gemengte kohlenſaure Alkalien. Von dem Verhalten des Schwefelantimons zu den Alkalien wird weiter unten ausführlicher gehandelt werden. Das Schwefelantimon beſteht aus 74 Antimon und 26 Schwefel, iſt demnach zuſammengeſetzt aus 1 Doppelat. Antimon und 3 At. Schwefel. Es wird in Subſtanz als Medikament angewendet, zu welchem Zweck es zum feinſten Pulver gebracht werden muß. Das Schwefelantimon enthält häufig Blei, Eiſen, Mangan, Arſenik. Das Bleierz, wenn es dem Schwefelantimon beigemengt iſt, läßt ſich von dieſem durch das mehr blättrige als ſpießige Anſehen unterſcheiden. Der Braunſtein dagegen hat ein weniger glänzendes Anſehen, iſt auch weit härter und läßt ſich ſchwerer pulvern, als das Schwefelantimon. Der Arſenikkies oder Mißpickel iſt leicht durch ſeine weißgrauliche oder weißgelbe Farbe, ſeinen vollkommenen metalliſchen Glanz, körnigen Bruch und dadurch, daß er auf glühende Kohlen geſtreut, einen knoblauchartigen Geruch verbreitet, zu erkennen. Die chemiſche Prüfung auf dieſe Verunreinigungen kann auf die bei Antimonium angegebene Weiſe bewerkſtelligt werden. Am zweckmäßigſten löſt man das Schwefelantimon, um einen Arſenikgehalt zu entdecken, im Kö-

nigswaſſer auf, fällt mit Schwefelwaſſerſtoffgas, löſt den Niederſchlag wieder in Salpeterſäure, fällt nochmals mit Schwefelwaſſerſtoff und reduzirt dann den erhaltenen Schwefelarſenik auf die bei Arsenicum angegebene Weiſe.

Wegen der ſo häufig ſtatt findenden Verunreinigung des im Handel vorkommenden Schwefelantimons, ſchreibt die Pr. Pharm. vor, es aus 21 Theilen käuflichen Regulus Antimonii und 9 Th. gereinigten Schwefel zuſammenzuſetzen. Das Antimon wird dazu ganz fein gepulvert, mit dem Schwefel genau gemengt, und das Gemenge in einem Schmelztiegel, nachdem man es vorher mit einer daumensdicken Lage ganz trocknen Kochſalzes bedeckt hat, dem Feuer ausgeſetzt, ſo daſs der Tiegel, wenn die Maſſe 30 Unzen beträgt, ½ Stunde lang der Glühhitze ausgeſetzt bleibt. Nachdem der Tiegel erkaltet iſt, wird er zerſchlagen, die darin befindliche zuſammenhängende, ſchwarze, glänzende und ſtrahlige Maſſe, welche Schwefelantimon iſt, herausgenommen, von der Schlacke und dem etwa vorhandenen Antimonmetall getrennt und aufbewahrt. Die Verbindung des Antimons mit dem Schwefel erfolgt unter Mitwirkung der Hitze unter ſchwacher Verbrennungserſcheinung, wobei die vorgeſchriebene Menge von Schwefel mehr, als hinreichend iſt, das Metall auf die erſte Schweflungsſtufe zu bringen; auch ſchadet ein Überſchuſs des Schwefels nicht, da er auſser Verbindung bleibt und ſich gröſstentheils verflüchtigt. Das zugeſetzte Kochſalz, in der Hitze in Fluſs kommend, verhindert durch die gebildete Decke den Zutritt des Sauerſtoffs, der ſich ſonſt mit dem Schwefel verbinden und dieſen verbrennen würde.

Schwefelantimon entſteht auch auf naſſem Wege, wenn Antimonoxydſalze, z. B. eine Auflöſung des Brechweinſteins, mit Schwefelwaſſerſtoffſäure zerlegt werden. Der entſtehende rothbraune Niederſchlag iſt Schwefelantimonhydrat und verhält ſich, wie das auf trocknem Wege dargeſtellte Schwefelantimon.

Schwefelantimon verbindet ſich mit den Schwefelalkalimetallen zu Schwefelſalzen, worin das erſtere die Stelle einer Säure vertritt. Die Verbindung, welche den Namen Spieſsglanzleber führt, iſt in Waſſer auflöslich, und Säuren ſchlagen daraus unter Entbindung von Schwefelwaſſerſtoffgas Spieſsglanzſchwefel nieder.

Schwefelantimon, mit 22—23 PC. Antimonoxyd verbunden, bildet ein Präparat, das unter dem Namen Kermes, rother Schwefelſpieſsglanz (Kermes minerale, Sulphur stibiatum rubrum) als Arzneimittel aufgenommen worden iſt. Es kann auf verſchiedene Weiſe dargeſtellt werden; die urſprüngliche Bereitungsart beſteht darin, daſs man 4—8 Theile gepulvertes Schwefelantimon in einer eiſernen Schale mit einer Auflöſung von 1 Theil kohlenſaurem Kali in 16 Theilen Waſſer 1—2 Stunden lang kocht und dann die Flüſſigkeit kochend heiſs in ein Gefäſs mit kaltem Waſſer filtrirt. Während des Erkaltens ſcheidet ſich der Kermes als ein lockeres Präcipitat von braunrother Farbe aus. Das unaufgelöſte Schwefelantimon kann wiederholt mit der von dem Kermes abgegoſſenen Kaliauflöſung gekocht werden, ſo lange,

als ſich aus der kochendheiß filtrirten Flüſſigkeit noch Kermes abſcheidet, worauf der aus den verſchiedenen Abkochungen niedergefallene Kermes zuſammengemiſcht, ſorgfältig mit lauem (nicht kochendem) Waſſer abgewaſchen und getrocknet wird. Nach Clützel läßt ſich der Kermes von ſehr ſchöner Beſchaffenheit darſtellen, wenn man 1 Theil feingepulvertes Schwefelantimon mit 22 Th. kryſtalliſ. kohlenſ. Natr. und 250 Th. Waſſer 1 Stunde lang kocht, die Flüſſigkeit noch kochend heiß in vorher erwärmte Gefäße filtrirt, dieſe bedeckt und nach und nach erkalten läßt. Nach 24 Stunden hat ſich der Kermes abgeſetzt, von welchem dann die überſtehende Flüſſigkeit abgegoſſen, der Niederſchlag mit Waſſer ausgewaſchen, und derſelbe bei + 20 R. getrocknet wird. Über die Entſtehung des Kermes auf dieſem Wege gibt Liebig (Ann. d. Ph. VII. S. 1—19) folgende Theorie: In kohlenſ. Natrumauflöſung iſt das Schwefelantimonium in der Kälte unauflöslich; in der Wärme dagegen löſt es ſich darin unter ſehr deutlicher Kohlenſäureentwicklung leicht und farblos auf, und beim Erkalten der Flüſſigkeit ſcheidet ſich Kermes aus, während die überſtehende Lauge Schwefelnatrium enthält, wonach alſo eine Zerſetzung der Art erfolgt, daß ein Theil Natrum, indem er ſelbſt in Schwefelnatrium übergeht, durch ſeinen Sauerſtoff einen entſprechenden Antheil Schwefelantimon in Antimonoxyd verwandelt, der nun mit dem andern Antheil Schwefelantimon als Kermes niederfällt. Wird aber die Natrumlöſung mit dem Schwefelantimon nur bis zur Auflöſung des letztern erwärmt und läßt man dann ſofort die Auflöſung erkalten, ſo entſteht ein mißfarbiger graubrauner Niederſchlag, der aus Schwefelantimonhydrat und dem gebildeten Schwefelnatrium beſteht und beim Auswaſchen an der Luft durch theilweiſe Zerſetzung des Schwefelnatriums dann alkaliſch wird; die Flüſſigkeit, aus der ſich dieſer Niederſchlag abgeſchieden hat, enthält in dieſem Fall kaum Spuren von Schwefelnatrium oder Antimon. Indeſſen muß ſich auch hier etwas Antimonoxyd gebildet haben in Folge des entſtandenen Schwefelnatriums, was ſich mit dem Natrum zu auflöslichem Antimonoxyd verbindet. Wenn dagegen, wie die Vorſchrift verlangt, das Sieden der kohlenſ. Natrumlöſung mit dem Schwefelantimon 1 Stunde oder länger fortdauert, ſo oxydirt ſich wieder ein Theil des Natrums im gebildeten Schwefelnatrium durch die Luft und gibt ſeinen Schwefel an einen Theil Schwefelantimon ab, der hiedurch zu Goldſchwefel (die 3te Schweflungsſtufe des Antimons) wird, welcher durch das übrige Schwefelnatrium in Auflöſung zurückbehalten wird. In dieſem Falle ſetzt ſich beim Erkalten ein ſehr ſchöner Kermes ab, und Säuren fällen aus der vom Kermes abfiltrirten Flüſſigkeit Goldſchwefel. Wenn auf die Auflöſung, aus welcher ſich der Kermes abgeſetzt hat, Luft einwirken kann, ſchlägt ſich nach einiger Zeit ein weißes kryſtalliniſches Pulver nieder, welches antimonigſaures Alkali enthält, gebildet auf Koſten von Schwefelantimon, welches die Flüſſigkeit neben Schwefelnatrium in Auflöſung zurückbehält. Das kohlenſaure Kali wirkt bei kurzem Kochen und hinlänglicher Verdünnung nur als einfaches Auflöſungsmittel auf das Schwefelantimon, und nur erſt beim langen Kochen wird oxydhaltiger Kermes gewonnen. Das Antimonoxydnatrum iſt übrigens

leichter in Waſſer auflöslich, als das Antimonoxydkali. Auf trocknem Wege läßt ſich der Kermes nach Berzelius am beſten auf folgende Weiſe darſtellen: 1 Theil reines kohlenſ. Kali wird mit 2½ Th. feingeſtoßenem Schwefelantimon genau gemengt und in einem bedeckten Tiegel langſam erhitzt, bis die Maſſe, ohne zu kochen, ruhig fließt. Das fließende Gemenge wird dann ausgegoſſen, nach dem Erkalten gepulvert, in einem paſſenden Geſchirr mit der 10fachen Menge Waſſer ¼ Stunde lang unter Umrühren mittelſt eines Spatels gekocht und hierauf die Flüſſigkeit noch kochend heiß durch ein vorher erhitztes Filtrum geſeiht. Das Filtrat, anfangs klar oder nur wenig gefärbt, erſcheint nach wenigen Augenblicken trübe und ſetzt Kermes ab, den man auf einem Filter ſammelt, auswäſcht und trocknet. Wird die Flüſſigkeit, woraus ſich Kermes abgeſetzt hat, mit dem unaufgelöſten Rückſtand gekocht, ſo nimmt ſie eine neue Portion davon auf, die ſich beim Erkalten wieder abſetzt, und dieß kann ſo lange fortgeſetzt werden, bis eine neue Abkochung keinen Kermes mehr liefert. Die neuſte Pr. Ph. ſchreibt vor: 8 Th. metalliſches Antimon, 6 Th. waſſerleeres kohlenſ. Natrum und 4 Th. gereinigten Schwefel zuſammenzureiben, das Gemenge bei gelindem Feuer zu ſchmelzen, die fließende Maſſe auszugießen, und dieſe dann, wie ſchon angeführt wurde, weiter zu behandeln. Dieſe Vorſchrift weicht von der von Berzelius gegebenen blos darin ab, daß ſtatt des natürlichen Schwefelantimons, ein Gemenge von metalliſchem Antimon und Schwefel, und ſtatt des Kalis Natrum vorgeſchrieben iſt. Beim Zuſammenſchmelzen von kohlenſ. Alkali mit Schwefelantimon oxydirt ſich eine Portion Antimon auf Koſten des Alkali; es bildet ſich Antimonoxyd-Alkali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, wobei der mit dem jetzt oxydirten Antimon verbunden geweſene Schwefel mit dem aus dem Alkali reduzirten Alkalimetall ſich zu erſtem Schwefelalkalimetall verbindet, welches mit dem Überreſt des Schwefelantimons zu einem Doppelſulphuretum zuſammentritt. Die ganze geſchmolzene Maſſe geſteht beim Erkalten zu einer leberbraunen Subſtanz, Hepar antimonii genannt, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zu einem breiartigen Gemenge zerfließt. Wird ſie mit Waſſer ausgekocht, ſo löſt ſich das Doppelſulphuretum (Schwefelalkalimetall und Schwefelantimon) nebſt dem Antimonoxydalkali auf; aber dieſe Auflöſung wird während des Erkaltens ſo zerſetzt, daß eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd in beſtimmten Verhältniſſen als Kermes niederfällt, während eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelalkalimetall und von Antimonoxyd mit Natrum mit einem geringen Gehalt von Antimonoxyd aufgelöſt bleibt. Wenn die Flüſſigkeit, aus welcher ſich der Kermes abgeſetzt hat, mit dem unaufgelöſten Rückſtand wieder gekocht wird, ſo löſt ſich wieder Schwefelantimon und Antimonoxyd auf und fällt dann beim Erkalten als Kermes nieder. Zuletzt bleibt blos die Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon (Crocus metallorum) zurück, die ſich in der Flüſſigkeit nicht auflöſt. Aus der Flüſſigkeit, welche den Kermes hat fallen laſſen, wird durch Zuſatz von kohlenſ. Ammoniak oder doppelt kohlenſ. Kali ſchwefelalkalimetallhaltiges Schwefelantimon

ausgeſchieden. Wenn die Menge von kohlenſaurem Alkali vermehrt wird, ſo bedarf die Maſſe zur Schmelzung eine weit höhere Temperatur, und das Antimonoxydalkali zerfällt dabei in Metall, was ſich abſcheidet, und in antimonigſaures Alkali, wie denn ſchon bei 1 kohlenſ. Alkali mit 2 Schwefelantimon eine Maſſe mit eingemengten Metallkörnern entſteht. In demſelben Grade nun, als die Menge von Antimonoxyd in der Auflöſung abnimmt, verringert ſich die Menge des niederfallenden Kermes, indem ſich eine größere Menge Schwefelalkalimetall bildet, wodurch das Schwefelantimon zuletzt in der Auflöſung gänzlich zurückgehalten wird, ſo daß aus einer Hepar, die durch Zuſammenſchmelzen von 2 kohlenſ. Alkali mit 1 Schwefelantimon bereitet iſt, kein Kermes mehr erhalten werden kann. Wurde 1 Th. Schwefelleber durch Zuſammenſchmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlenſaurem Natrum bereitet, ſo daß ſie kein überſchüſſiges Alkali enthielt, ſo lieferte die wohlgefloſſene leberbraune Maſſe, mit Waſſer ausgekocht, eine klare Auflöſung, welche Schwefelantimon in bedeutender Menge enthielt, die aber beim Erkalten keine Spur von Kermes abſetzte, weil ſich hiebei kein Antimonoxyd gebildet hatte.

Liebig gibt nun noch folgendes Verfahren zur Bereitung des Kermes als das beſte an: 4 Th. gepulvertes Schwefelantimon werden mit 1 Theil getrocknetem kohlenſ. Natr. gemengt und bei Rothglühhitze geſchmolzen; zum Umrühren bedient man ſich eines Pfeifenſtiels, unter Vermeidung aller eiſernen Geräthſchaften. Die geſchmolzene Maſſe wird auf einen Ziegelſtein ausgegoſſen, wo ſie beim Erkalten zerſpringt, dann zum feinſten Pulver zerrieben. Ein Theil dieſes Pulvers wird nun mit einer Auflöſung von 2 Th. kryſtalliſirten kohlenſ. Natrums in 16 Th. Waſſer 1 Stunde lang gekocht, filtrirt und die Flüſſigkeit dem Erkalten überlaſſen. Der niederfallende Kermes ſcheidet ſich leicht von der Flüſſigkeit ab und ſetzt ſich als ſchweres Pulver nieder, von welchem man die abgeklärte Lauge abgießt und aufs neue mit dem Rückſtand kocht. Man kann dieſes Verfahren ſo oft wiederholen, bis zuletzt nur gelber oder gelbbrauner Crocus zurückbleibt und gewinnt bei jedesmaligem Erkalten eine entſprechende Menge Kermes.

Die ſogenannten oxydfreien Kermesarten ſind mit den Niederſchlägen identiſch, welche durch Zuſatz von kohlenſauren Alkalien in alkaliſchen Auflöſungen von Schwefelantimon bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden. Nur der Niederſchlag, welcher durch Schwefelwaſſerſtoffſäure in Antimonoxydſalzen entſteht, iſt reines Schwefelantimonhydrat, alles andere, auf naſſem Wege entſtandene Schwefelantimon enthält ſtets entweder Oxyd oder ein Schwefelmetall, was deſſen Stelle vertritt. Die letzteren Verbindungen, welche eine alkaliſche Schwefelbaſis enthalten, zeichnen ſich dadurch aus, daß ſie noch feucht ſich in Kalilauge vollkommen löſen, und daß die Auflöſung, mit einer Säure vermiſcht, neben Schwefelantimon, was ſich niederſchlägt, noch Schwefelwaſſerſtoffſäure entwickelt, deren Bildung auf der Zerſetzung der alkaliſchen Schwefelbaſis beruht. Der eigentliche Kermes löſt ſich dagegen feucht nicht vollkommen auf in Ätzkali, ſondern hinterläßt einen Antheil Cro-

cus, welcher in Waſſer unauflöslich iſt. Der oxydfreie Kermes, welcher entſteht, wenn Schwefelkalium mit feingepulvertem Schwefelantimon gekocht, und die Flüſſigkeit mit Waſſer verdünnt wird, oder wenn ſie erkaltet ſich daraus abſcheidet, iſt eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium; desgleichen ſind auch diejenigen Niederſchläge von derſelben Beſchaffenheit, welche man erhält, wenn man gleiche Theile Schwefelantimon und ſchwarzen Fluß mit einander ſchmilzt und dieſe Maſſe mit Waſſer auskocht, oder wenn ſchwefelſaures Kali, Kohle und Schwefelantimon bei ſtarker Glühhitze geſchmolzen werden. Die Auflöſung dieſer beiden oxydfreien Spießglanzlebern in kochendem Waſſer geſteht meiſtens beim Erkalten zu einer durchſcheinenden braunen Gallerte, und das Gerinnen wird in dieſem Fall durch die niederfallende Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium hervorgebracht. Es läßt ſich aber leicht aus dieſer Gallerte, die an der Luft ſchwer trocknet, und die den gewöhnlichen Kermes durchaus nicht erſetzen kann, ſchöner Kermes gewinnen, wenn man der urſprünglichen Auflöſung, aus welcher ſich dieſe Gallerte abſetzt, kohlenſaures Kali oder Natrum zuſetzt und damit eine halbe Stunde lang kocht. Nach dem Erkalten ſetzt ſich daraus ſehr ſchöner Kermes ab, der zu einem feinen lockern Pulver wird und ſehr leicht trocknet.

Ätzkalilauge löſt das Schwefelantimon theilweiſe unter gegenſeitiger Zerſetzung auf; es bleibt ein zitronengelbes Pulver zurück, das eine dem Crocus gleiche Verbindung darſtellt und, wie dieſer, aus Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon beſteht; die Flüſſigkeit dagegen enthält Schwefelantimon und Schwefelkalium aufgelöſt (wohl auch etwas Antimonoxydkali), und bei Überſchuß von Ätzlauge ſcheidet ſich beim Erkalten nichts aus. Säuren bringen darin unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas einen feuerrothen Niederſchlag von Schwefelantimon hervor, welcher beim Trocknen braunroth wird, und ohnerachtet dieſes verſchiedenen Äußern dieſelbe Zuſammenſetzung beſitzt, als das ſchwarze. Im lufttrocknen Zuſtande kann er als Schwefelantimonhydrat angeſehen werden. Dieſes unterſcheidet ſich vom ſchwarzen Schwefelantimon dadurch, daß es ohne Rückſtand in Ätzlauge auflöslich iſt. Dieſe Auflöſung iſt farblos und kann mit Waſſer ohne Veränderung gemiſcht werden; ſetzt man ihr Salzſäure zu, ſo ſcheidet ſich Schwefelantimonhydrat ab ohne Gasentwicklung, und ohne daß in der Flüſſigkeit eine Antimonverbindung zurückbleibt. Durch kohlenſaures Ammoniak und doppeltkohlenſaure fixe Alkalien wird aus der Auflöſung Hydrat gefällt. Feuchtes Antimonoxyd, zu der Hydratauflöſung geſetzt, bewirkt ſogleich eine Zerſetzung; es entſteht die gelbe Verbindung von Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon (Crocus), und die Flüſſigkeit enthält keine Antimonverbindung mehr. Bringt man zu Kalilauge mehr Schwefelantimonhydrat, als ſie in der Kälte auflöſen kann, ſo nimmt der Überſchuß eine rothe Farbe an; wird dieſer mit der Flüſſigkeit erhitzt, ſo treten nun alle Erſcheinungen ein, welche Ätzkali mit gepulvertem Schwefelantimon darbietet. Findet die Behandlung des gewöhnlichen Schwefelantimons mit Ätzlauge in der Wärme ſtatt, ſo löſt das entſtehende Schwefelkalium mehr Schwefelantimon auf, als es in der Kälte aufgelöſt enthalten kann;

der Überſchuß fällt dann beim Erkalten mit etwas Schwefelkalium verbunden heraus, welches letztere ſich durch Auswaſchen mit Waſſer nicht daraus entfernen läßt. Derſelbe Niederſchlag entſteht auch, wenn der kalt bereiteten Auflöſung des Schwefelantimons in Ätzlauge oder derjenigen heißen Auflöſung deſſelben, welche Ätzkali im Überſchuſſe enthält, doppelt kohlenſaure Alkalien zugeſetzt werden. Der nach Dossies (Geöffnetes Laboratorium Altenb. 1783) Vorſchrift auf dieſe Weiſe bereitete Kermes, daß man die aus 4 Th. kohlenſ. Kali, 24 Th. Waſſer und der erforderlichen Menge gebrannten Kalk bereitete Ätzlauge mit 2 oder beſſer 4 Theilen fein gepulvertem Schwefelantimon ½ Stunde lang kocht, die Auflöſung kochendheiß filtrirt und erkalten läßt, wo ſich der Kermes ausſcheidet, iſt demnach nicht mit dem gewöhnlichen oxydhaltigen übereinſtimmend, indem er Schwefelkalium beigemiſcht enthält.

Der officinelle Kermes iſt von braunrother Farbe und ſtellt im zerriebenen Zuſtande ein ſammtartig feines, leichtes, völlig geſchmack- und geruchloſes Pulver dar. In kaltem Waſſer iſt der Kermes unauflöslich; durch kochendes Waſſer erleidet er bei Zutritt der Luft eine partielle Zerſetzung, und wenn er mit vielem Waſſer bei Abſchluß der Luft lange gekocht wird, ſo zerſetzt er ſich völlig in gasförmigen Schwefelwaſſerſtoff und in Antimonoxyd, welches letztere im Waſſer gelöſt bleibt. Der friſch bereitete Kermes darf daher nur mit kaltem oder höchſtens lauwarmem Waſſer ausgewaſchen werden. Bei abgehaltener Luft erhitzt, wird er zu gewöhnlichem ſchwarzem oxydhaltigem Schwefelantimon, wobei ſich nur wenig Waſſer entwickelt. In einem glühenden Löffel über Kohlen erhitzt, desgleichen vor dem Löthrohr, verflüchtigt er ſich vollkommen, ohne eine blaue Schwefelflamme zu geben. In Ätzlauge löſt er ſich nur unter theilweiſer Zerſetzung auf, einen Antheil Crocus als ein gelbbraunes Pulver hinterlaſſend. Salzſäure löſt den Kermes in der Wärme vollſtändig auf unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff, ohne daß ſich Schwefel in Subſtanz abſcheidet. Bei der Digeſtion mit Weinſtein und Waſſer liefert der Kermes Brechweinſtein. Nach Liebig beſteht der Kermes aus 77,659 Schwefelantimon und 22,341 Antimonoxyd. Hat derſelbe ein ſchmutzig graubraunrothes Anſehen, ſo iſt er beim Filtriren zufällig mit ungelöſten Spießglanzpulvertheilchen verunreinigt worden. Fühlt er ſich körnig oder ſandig an und verflüchtigt er ſich nicht vollkommen im Feuer, ſo iſt er mit ſalzigen oder abſichtlich zugeſetzten andern Stoffen verunreinigt. Iſt der Kermes nicht gehörig ausgewaſchen worden, ſo entbindet ſich daraus beim Übergießen mit verdünnter Eſſigſäure Schwefelwaſſerſtoffgas und beim Zuſammenreiben deſſelben mit Salmiak Ammoniak. Die den Kermes verunreinigenden ſalzigen Theile löſen ſich beim Digeriren des Kermes mit Waſſer auf, und ertheilen dieſem einen ſalzigen Geſchmack und die Eigenſchaft, von den Reagenzien verändert zu werden. Die Prüfungen auf Arſenik ſind, wie bei Regulus antimonii angegeben worden, anzuſtellen.

Die Verbindung des Schwefelkaliums mit Schwefelantimon iſt unter dem Namen Spießglanzleber (Hepar antimonii) officinell. Sie wird durchs Zuſammenſchmelzen von gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlenſ.

Kali dargeſtellt. Da ſie leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ſo muß ſie gleich noch heiß zerſtoßen und in gut verwahrten Gefäßen aufgehoben werden. Sie muß nach der oben gegebenen Erklärung des Vorgangs beim Zuſammenſchmelzen des Schwefelantimons mit Alkalien auch Antimonoxydkali enthalten, weshalb ſie auch mit Waſſer ausgekocht Crocus hinterläßt. Es wird aber auch unter dem Namen Spießglanzleber diejenige Verbindung verſtanden, die beim Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon entſteht. Dieſe Spießglanzleber unterſcheidet ſich von der vorigen dadurch, daß ſie an der Luft trocken bleibt, weniger Schwefelkalium, dagegen aber auch ſchwefelſaures Kali enthält. (S. Crocus metallorum).

Ein anderes Präparat, welches aus Schwefelantimon mit wenig Antimonoxydkali verbunden beſteht, iſt der ſogenannte mediziniſche Spießglanzkönig (Regulus antimonii medicinalis). Es werden zu deſſen Darſtellung 5 Theile fein zerriebenes Schwefelantimon mit 1 Theil kohlenſaurem Kali in einem bedeckten Tiegel zuſammengeſchmolzen, die geſchmolzene Maſſe dann zerſtoßen und ſo lange mit deſt. Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes ganz unſchmackhaft abläuft. Das getrocknete Präparat iſt ein Pulver von dunkelbraunrother Farbe, das ſich von dem Crocus durch ſeinen größern Gehalt an Schwefelantimon unterſcheidet.

Die 2te Schweflungsſtufe des Antimons iſt nicht officinell; ſie entſteht, wenn durch die Auflöſung der antimonigen Säure in Salzſäure Schwefelwaſſerſtoff geleitet wird. Dieſe Verbindung bildet ein dem Goldſchwefel ähnliches pomeranzengelbes Pulver, das beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefel zu grauem Schwefelantimon wird.

Die 3te Schweflungsſtufe des Antimons bildet ein officinelles Präparat, das den Namen Sulphur antimonii auratum, Stibium sulphuratum aurantiacum (Goldſchwefel) erhalten hat. Der Goldſchwefel entſteht, wenn man Schwefelwaſſerſtoffgas durch in Waſſer vertheilte Antimonſ. ſtrömen läßt, oder wenn die höhern Schweflungsſtufen der Alkalimetalle ſich mit dem erſten Schwefelantimon verbinden, und indem ſie ihren überſchüſſigen Schwefel an dieſes übertragen, letzteres auf die 3te Schweflungsſtufe erheben. Wenn man 22 Schwefelantimon und 10 Schwefelnatrium, oder ein Gemenge aus 20 waſſerleerem Glauberſalz, 22 Schwefelantimon und 6 Kohlenpulver zuſammenſchmilzt und letztere Miſchung ſo lange im Feuer läßt, bis die Maſſe nicht mehr ſchäumt, ſo erhält man eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelnatrium, welche ſich im Waſſer löſt, aber nicht kryſtalliſirt, und aus deſſen Löſung Säuren das Schwefelantimon als Schwefelantimonhydrat unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas fällen. Erhält man das obige Gemenge, nachdem es bereits ruhig fließt, in dem bedeckten Tiegel noch länger in Fluß, ſo findet daſſelbe ſtatt, als wenn das Antimonoxydnatrum oder antimonigſaure Natrum in gleicher Weiſe behandelt wird. So wie ſich nehmlich in letzterem Fall unter Ausſcheidung von Metall baſiſch antimonſaures Natrum bildet, ſo entſteht nun in obigem Fall unter Ausſcheidung von Metall eine Verbindung der höhern Schweflungsſtufe des Antimons mit Schwefelnatrium. Die Maſſe löſt

ſich mit Zurücklaſſung des Metalls in Waſſer auf, aus der Auflöſung kryſtalliſirt dann jene Verbindung in farbloſen oder nur ſchwachgelblich gefärbten Kryſtallen als ein Schwefelſalz heraus, das aus dem dritten Schwefelantimon und dem erſten Schwefelnatrium beſteht, und den Namen antimonſchwefliges Schwefelnatrium oder ſchwefelantimonſaures Schwefelnatrium, Schlippiſches Schwefelſalz führt. Das Schwefelantimon vertritt in dieſem Salze die Stelle einer Säure. Die Mutterlauge, aus welcher das Salz kryſtalliſirte, enthält Schwefelnatrium aufgelöſt. Läßt man das obige Gemenge nicht länger ſchmelzen, als bis die Maſſe ruhig fließt, gießt dann aus, pulvert und digerirt in einem verſchloſſenen Gefäße noch mit ſo viel Schwefel, als erforderlich iſt, um das angewandte Schwefelantimon in höchſtes Schwefelantimon zu verwandeln, alſo auf 22 ſchwarzes Schwefelantimon 4 Schwefel, ſo erhält man ſogleich ohne Verluſt an Metall oder Schwefelantimon eine Flüſſigkeit, welche faſt nur ſchwefelantimonſaures Schwefelnatrium aufgelöſt enthält. Man filtrirt kalt und dampft zur Kryſtalliſation ab. Sollte ſich während des Abdampfens der Flüſſigkeit unter Ausſcheidung von braunen Kermes trüben, ſo läßt ſich dieß durch Zuſatz von etwas Schwefelleberauflöſung hindern oder auch dadurch, daß man gleich anfangs anſtatt 22 Schwefelnatrium nur 18 bis 20 davon anwendet, die übrigen Verhältniſſe aber beibehält. Das Schlippiſche Schwefelſalz iſt in gleichviel Waſſer, aber nicht in Alkohol löslich, nimmt beim Kochen mit gepulvertem Antimonmetall davon auf und geht dadurch zur niedrigſten Schwefelungsſtufe zurück; beim Erkalten fällt dann ein Theil Schwefelantimon mit Schwefelnatrium verbunden freiwillig nieder, das übrige wird unter Schwefelwaſſerſtoffgasentbindung durch Säuren gefällt. Wird die Auflöſung dieſes Salzes mit einer Säure verſetzt, ſo ſchlägt ſich die an das Schwefelnatrium gebundene höchſte Schweflungsſtufe des Antimons als Goldſchwefel nieder.

Zur Darſtellung des Goldſchwefels ſind eine Menge Vorſchriften vorhanden; aber die vortheilhafteſte iſt die, ihn durch Zerſetzung des eben beſchriebenen Schlippiſchen Salzes zu gewinnen. Zur Bereitung dieſes Salzes gibt die Pr. Pharmac. folgende Vorſchrift: 6 Unzen trocknes gereinigtes kohlenſaures Natrum, 3½ Unze gereinigten Schwefel, 6 Unzen fein zerriebenes ſelbſtbereitetes Schwefelantimon und 6 Drachmen Kohlenpulver werden recht gut gemengt und in einem bedeckten Tiegel bei mäßigem Feuer geſchmolzen. Das kohlenſaure Natrum verliert beim Schmelzen ſeine Kohlenſäure, wird aber auch zugleich durch die Kohle zu Natrium desoxydirt, damit ſich dieſes mit dem Schwefel zu Schwefelnatrium verbinden könne. Beim Schmelzen des Gemengs entweicht alſo kohlenſaures Gas, wodurch das Aufſchäumen in der ſchmelzenden Maſſe bewirkt wird. Durch den Schmelzungsproceß hat ſich nun Schwefelnatrium gebildet, welches ſich auf der dritten Schweflungsſtufe befindet. Es tritt aber ſogleich bei ſeinem Entſtehen 2 At. Schwefel an das erſte Schwefelantimon ab und vereinigt ſich als erſtes Schwefelnatrium mit dem jetzt gebildeten 3ten Schwefelantimon zu einem auflöslichen Salz, in welchem letzteres die Rolle einer Säure, erſteres, das Schwefelnatrium, die

einer Baſis übernommen hat. Die geſchmolzene Maſſe löſt man in einer hinreichenden Menge deſtillirten Waſſers auf und ſetzt die filtrirte Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation bei Seite. Die von den Kryſtallen abgeſonderte Lauge kann mit dem ungelöſten Rückſtand von neuem gekocht, filtrirt und zur Kryſtalliſation befördert werden. Da unter Mitwirkung der Wärme eine größere Menge Schwefelantimon aufgelöſt wird, als in die Miſchung des Schlippiſchen Salzes eingeht, ſo ſcheidet ſich dieſer Überſchuß beim Erkalten als Schwefelantimonhydrat ab, welche Abſcheidung jedoch durch Zuſatz von etwas Schwefelleberauflöſung verhindert werden kann. Das kryſtalliſirte Salz enthält 20,03 Kryſtallwaſſer, und beſteht aus 1 Doppelatom des 3ten Schwefelantimons, 2 At. einfach Schwefelnatrium und 8 At. Kryſtallwaſſer. Man kann dieſes Schwefelſalz auch auf die ſchon erwähnte Weiſe durch Reduktion des Glauberſalzes mit Kohle und weitere Behandlung des gebildeten Schwefelnatriums mit Schwefel und Schwefelantimon darſtellen. Man ſchmelze 20 Th. waſſerleeres Glauberſalz mit 6 Kohlenpulver bei ſtarkem Glühfeuer, löſe die geſchmolzene Maſſe in Waſſer auf, koche die Auflöſung erſt mit 4 Schwefel, füge dann derſelben 22 feingepulvertes erſtes Schwefelantimon zu und ſetze das Kochen mit dieſem ¼ Stunde lang fort. Die nachher filtrirte Flüſſigkeit wird in Kryſtalle gebracht. Das kryſtalliſirte Salz iſt, ſelbſt aus einem arſenikhaltigen Schwefelantimon bereitet, frei von Arſenik, der als Schwefelarſenik in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um nun den Goldſchwefel aus dieſem kryſtalliſirten Schwefelſalz iſolirt darzuſtellen, wird es in der 10 bis 20fachen Gewichtsmenge deſtill. Waſſers aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und in einem geräumigen Gefäße von Glas, Steinzeug oder Holz nach und nach mit ſehr verdünnter Schwefelſäure (aus 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Waſſer) verſetzt, ſo lange als noch ein pomeranzenfarbener Niederſchlag gebildet wird, und ſich Schwefelwaſſerſtoffgas brauſend entwickelt. Nach geendigter Fällung laſſe man zur Abſonderung des Goldſchwefels das Ganze 12 Stunden ruhig ſtehen, gieße dann die überſtehende Flüſſigkeit ab und ſüße den Niederſchlag zu wiederholten Malen mit großen Quantitäten gemeinen Waſſers ſo lange aus, bis die letzte ablaufende Flüſſigkeit nicht bemerklich mehr ſchweflig riecht oder ſalzig ſchmeckt. Der ſo von allen ſalzigen Th. befreite Niederſchlag wird auf ein dichtes linnenes Tuch gelegt, und nachdem das Flüſſige abgetropft iſt, auf Fließpapier an einem mäßig warmen ſchattigen Ort getrocknet. Nach völligem Austrocknen wird er in einer Reibſchale zu Pulver zerrieben und dann in einem verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt. Damit aber das Präparat recht locker ausfalle, muß die hell filtrirte Auflöſung des Schwefelſalzes hinlänglich mit Waſſer verdünnt, und das Auswaſchen nicht mit kochendem Waſſer vorgenommen werden. Die Niederſchlagung ſelbſt iſt an einem freien, dem Luftzug ausgeſetzten Ort vorzunehmen, auch die verdünnte Schwefelſäure in kleinen Antheilen zuzugießen, damit das entweichende Schwefelwaſſerſtoffgas nicht zu ſehr den Arbeiter beläſtige, oder, wenn es in zu großer Menge auf einmal entwickelt wird, nicht ein Überſteigen der Flüſſigkeit herbeiführe; auch iſt bei der Fällung ein größe-

rer Zuſatz von Schwefelſäure, als zur Abſcheidung des Präcipitats erforderlich iſt, zu vermeiden, weil ſonſt derſelbe nicht ſo fein ausfällt. Die über dem Präcipitat ſtehende Flüſſigkeit enthält Glauberſalz und Schwefelwaſſerſtoffgas, welche beide durch mehrmaliges Auswaſchen zu entfernen ſind. Die Zerſetzung des aufgelöſten Schwefelſalzes bei Zuſatz der Schwefelſäure erfolgt durch die disponirende Verwandtſchaft derſelben zu dem Natrum, wodurch ein Theil Waſſer in ſeine Beſtandtheile zerfällt, ſo daß durch den Sauerſtoff deſſelben das Natrummetall in dem Schwefelnatrium zu Natrium oxydirt wird und ſich mit der Schwefelſ. zu auflöslichem ſchwefelſ. Natrum verbindet, wogegen der Waſſerſtoff aus dem Waſſer den Schwefel von dem Schwefelnatrium aufnimmt und als Schwefelwaſſerſtoff gasförmig entweicht. Das dadurch außer Verbindung geſetzte 3fache Schwefelantimon ſcheidet ſich, da es in Waſſer unauflöslich iſt, ab und fällt als Goldſchwefel nieder.

Pfaff ſtellt das antimonſchweflige Schwefelnatrium auf die Weiſe dar, daß er ein Gemenge aus 4 Unzen trocknem Glauberſalz, 2 Unzen Schwefelantimon und 1 Unze Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel in glühenden gleichförmigen Fluß bringt, die geſchmolzene Maſſe in 8 Theilen kochendem deſt. Waſſer auflöſt, die Auflöſung 24 Stunden ruhig ſtehen läßt, ſie dann von den ausgeſchiedenen Unreinigkeiten hell abgießt, den trüben Reſt aber filtrirt und durchs Abdampfen und Ausſtellen in die Kälte zur Kryſtalliſation befördert. Das erhaltene Salz wird dann durch nochmaliges Auflöſen in ſeinem doppelten Gewicht kochenden Waſſers und Umkryſtalliſiren gereiniget. Zur Darſtellung des Goldſchwefels aus dieſer Verbindung wird aber die Auflöſung nicht kryſtalliſirt, ſondern, nachdem ſie ſich durch Ruhe gehörig geklärt hat, mit ½ Unze gereinigtem Schwefel unter beſtändigem Umrühren und Erſetzen des verdampfenden Waſſers ¼ Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und nach geſchehener Verdünnung mit der doppelten Menge Waſſer durch verdünnte Schwefelſ. gefällt. Zwiſchen der Auflöſung des kryſtalliſirten antimonſchwefligen Schwefelnatriums und einer Auflöſung der durch Schmelzen von Glauberſalz, Kohle und Schwefelantimon bereiteten Maſſe findet der Unterſchied ſtatt, daß letztere nach Duflos einen Antheil Ätznatrum enthält, daher noch Schwefel auflöſt und nun gleich der Auflöſung des kryſtalliſirten Salzes beim Niederſchlagen reinen Goldſchwefel liefert.

Den Goldſchwefel bereitete zuerſt Baſ. Valentinus durch Auskochen des Schwefelantimons mit einer ſcharfen Buchenaſchenlauge und Fällen der filtrirten Lauge mit Eſſigſäure. Später lehrte Glauber den Spießglanzſchwefel aus der klar geſeihten Auflöſung der Schlacken des einfachen Spießglanzkönigs oder der Spießglanzleber durch zugeſetzte Eſſigſäure niederzuſchlagen. Tröpfelte man nur ſo lange Säure in die genannte Auflöſung, als ein brauner Niederſchlag entſtand, ſo hieß dieſer Spießglanzſchwefel vom erſten Niederſchlag; ſetzte man nun von neuem Säure hinzu, bis zur Entſtehung eines orangefarbenen Niederſchlags und ſonderte dieſen hellbraunen Präcipitat durch ein Filter von der Flüſſigkeit, ſo war dieſer der Niederſchlag von der zweiten Fällung. Wenn nun jetzt abermals und ſo lange, bis

alles Fällbare gefällt worden, Säure hinzugegeben wurde, ſo fiel erſt der eigentliche goldfarbene Spieſsglanzſchwefel nieder, der als Spieſsglanzſchwefel vom dritten Niederſchlag (Sulphur antimonii tertiae praecipitationis) vorzugsweiſe als Arzneimittel Anwendung fand. Da die erſteren dunkleren Niederſchläge ſich von dem letzteren helleren dadurch unterſcheiden, daſs ſie mehr Spieſsglanz enthalten, letzterer dagegen mehr Schwefel hat, ſo kann man durch einen Zuſatz von Schwefel, den man in der Lauge auflöſt, das verlangte Präparat gleich durch eine einzige Präcipitation daraus darſtellen. Man darf zu dieſem Zweck nur ein Gemenge von 1 Schwefelantimon, 2 Schwefel und 4 kohlenſaures Kali in einem Tiegel zuſammenſchmelzen, die geſchmolzene und gepulverte Maſſe in 10—12 ſiedendem Waſſer auflöſen und nach dem Klarſeihen mit verdünnter Schwefelſ. den Goldſchwefel ausfällen. Die Flüſſigkeit, aus welcher ſich der oxydhaltige officinelle Kermes abgeſchieden hat, enthält Goldſchwefel in Schwefelalkalimetall aufgelöſt; aus derſelben kann daher durch zugeſetzte verdünnte Schwefelſäure, welche das Schwefelalkalimetall zerſetzt, der Goldſchwefel gefällt werden.

Von den vielen in ältern und neuern Zeiten vorgeſchlagenen Methoden, dieſes Präparat zu erhalten, ſind noch folgende zu erwähnen: 1.) Berzelius ſchreibt vor, 4 Th. kohlenſaures Kali, 3 Th. gepulvertes Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zuſammenzuſchmelzen, die geſchmolzene Maſſe in Waſſer aufzulöſen, und die filtrirte Auflöſung mit verdünnter Schwefelſäure niederzuſchlagen. 2.) Man bereite ſich auf die bei Kali causticum angeführte Art eine reine concentrirte Ätzlauge, bringe ſie in einem eiſernen Keſſel oder dergleichen Topf zum Sieden und ſetze hierauf von einem vorher gemachten Gemenge aus gleichen Theilen fein zerriebenen Schwefelantimons und gereinigten Schwefel löffelweiſe unter beſtändigem gelindem Kochen und Umrühren mit einem eiſernen Spatel hinzu, ſo lange bis eine neu hineingetragene Portion des Gemenges nach einigen Minuten Aufwallen und Umrühren ungelöſt liegen bleibt. Die heiſse Lauge wird nun mit ſo viel Waſſer, als ſie beträgt, verdünnt und 24 Stunden lang ruhig ſtehen gelaſſen, damit die fremdartigen Stoffe ſich ausſcheiden können, dann von dem entſtandenen Bodenſatz hell abgegoſſen, der trübe Antheil aber filtrirt und nun auf die ſchon angegebene Weiſe durch zugeſetzte verdünnte Schwefelſäure der Goldſchwefel präcipitirt. 3.) Tromsdorf und Buchholz empfehlen ein Gemenge von 8 Th. gepulvertem ſchwefelſaurem Kali, 3 Th. Schwefelantimon und 1½ Th. Kohlenpulver im Glühfeuer zu Schwefelantimonkalium zu reduziren, dieſes in Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung noch mit 1 Schwefel zu kochen, dann zu filtriren und zu präcipitiren. 4.) Nach Geiger werden 24 Theile doppelt ſchwefelſaures Kali (Rückſtand der Salpeterſäure), 12 Th. Schwefelantimon und 4½ Th. Kohle genau gemengt, in einem Tiegel bei gelinder Hitze in Fluſs gebracht, und unter fleiſsigem Rühren ſo lange geſchmolzen, bis eine herausgenommene Probe, in Waſſer gelöſt, mit Salzſäure zerlegt und filtrirt, durch Barytwaſſer nicht mehr oder nur noch ſchwach getrübt wird. Die geſchmolzene Maſſe

wird nun in Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung mit 1 ½ Theilen Schwefel gekocht, bis eine Probe beim Filtriren völlig klar, nur hellgelb gefärbt durchläuft, worauf man aus dem Filtrat auf die mehr erwähnte Weiſe den Goldſchwefel präcipitirt.

Beim Zuſammenſchmelzen des kohlenſauren Kali, Schwefelantimons und Schwefel, desgleichen beim Auflöſen des Schwefelantimons und Schwefel in den vorgeſchriebenen Verhältniſſen in Ätzkalilauge entſteht antimonigſchwefliges Schwefelkalium, in welcher Verbindung das Schwefelantimon auf der 3ten Schweflungsſtufe enthalten iſt. Aus der Auflöſung deſſelben ſchlägt nun die zugeſetzte Säure, indem ſie das Schwefelkalium in ſchwefelſ. Kali und Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, den darin aufgelöſten Goldſchwefel nieder. Wird einfach- oder doppelt-ſchwefelſaures Kali mit Schwefelantimon und Kohle der Glühhitze ausgeſetzt, ſo reduzirt der Kohlenſtoff das ſchwefelſaure Salz zu Schwefelkalium, das mit dem Schwefelantimon ſich zu einem Schwefelſalz vereinigt, während die Kohlenſäure ſchäumend aus der geſchmolzenen Maſſe entweicht. Das Redukt, mit einfach ſchwefelſ. Kali dargeſtellt, enthält Schwefelkalium mit erſtem Schwefelantimon verbunden; jenes mit doppelt ſchwefelſ. Kali bereitete die 2te Schweflungsſtufe des Antimons. Die Auflöſungen beider Verbindungen müſſen daher noch mit Schwefel gekocht werden, um das Schwefelnatrium auf die höchſte Schweflungsſtufe zu bringen. Da aber das antimonſchweflige Schwefelkalium wegen ſeiner Zerfließlichkeit ſich nur ſchwer kryſtalliſiren läßt, und die Auflöſungen jener geſchmolzenen Maſſen außer dem antimonſchwefligen Schwefelkalium auch Kermes, Schwefelkalium auf einer höhern Schweflungsſtufe und, wenn das rohe Schwefelantimon arſenikhaltig war, auch Schwefelarſenik enthalten können, ſo iſt der nach den unter 1—4 beſchriebenen Verfahrungsarten dargeſtellte Goldſchwefel nie von gleicher Beſchaffenheit, auch ſehr oft mit freiem Schwefel, Kermes oder ſelbſt Schwefelarſenik verunreinigt.

Der Goldſchwefel, ein feines, leichtes, lockeres Pulver von feuriger Orangefarbe darſtellend, iſt geruch- und geſchmacklos, unauflöslich in kaltem Waſſer und Alkohol. In verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, verwandelt er ſich, Schwefel ausgebend, in erſtes Schwefelantimon; im Glühfeuer dagegen verflüchtigt er ſich völlig, und auf dem freien Feuer verbrennt er, Antimonoxyd zurücklaſſend, mit blauer Schwefelflamme. Ätzlauge löſt ihn vollſtändig auf, indem unter gegenſeitiger Zerſetzung und Austauſch der Beſtandtheile eines Theils Kalis und eines Antheils Goldſchwefel Schwefelkalium und auflösliches antimonſaures Kali entſtehen, der übrige Goldſchwefel aber von dem entſtandenen Schwefelkalium aufgelöſt wird. Säuren fällen aus dieſer Auflöſung unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff Goldſchwefel.

Wenn aber der Goldſchwefel längere Zeit der Luft ausgeſetzt bleibt, ſo iſt er nicht mehr, ohne Rückſtand zu hinterlaſſen, in Ätzlauge löslich, indem ſich dann etwas Antimonoxyd darin gebildet und etwas Schwefel ausgeſchieden hat. Dieſer Rückſtand beſitzt eine weiße oder blaßgelbe Farbe, löſt ſich in Weinſtein zu Brechweinſtein auf und iſt daher Antimonoxyd oder vielmehr

Antimonoxydkali, weil das Oxyd in Berührung mit Ätzlauge ſich in unlösliches Antimonoxydkali umändert. Wenn aber die Auflöſung des antimonſchwefligen Schwefelkaliums vor der Fällung nicht alle fremden Beimengungen abgeſetzt hat, ſo beſitzt der Rückſtand, den die Ätzlauge hinterläßt, eine ſchmutziggrüne oder braune Farbe. Der Goldſchwefel muß der angeführten Veränderung wegen, die er durch Zutritt der Luft und auch des Lichts erleidet, in gutverſchloſſenen, undurchſichtigen Gläſern aufbewahrt werden. In 50 Theilen Aetzammoniakflüſſigkeit löſt ſich der Goldſchwefel (ſ. Geigers Magaz. März 1830) vollſtändig auf; ein braunrother Rückſtand zeigt eine Verunreinigung mit Kermes, und ein gelblichweißer eine Beimengung von Schwefel an; letzterer iſt dann in Aetzlauge auflöslich, ohne daß Salmiakauflöſung darin einen Niederſchlag erzeugt, der aber erfolgt, wenn Kermes in Aetzlauge aufgelöſt iſt. Beim Uebergießen des Goldſchwefels mit Salzſäure verändert er ſeine Farbe anfangs in Grau, wird dann aber unter Mitwirkung von Wärme aufgelöſt, wobei Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas und Abſcheidung von Schwefel erfolgt, indem Chlor und Antimon, Waſſerſtoff und Schwefel ſich verbinden, der übrige Schwefel aber zurückbleibt. Kochendes Terpentinöl nimmt aus dem Goldſchwefel, ihn in Kermes verwandelnd, Schwefel auf.

Der gut bereitete Goldſchwefel beſitzt die angegebenen Eigenſchaften; nicht gehörig ausgewaſchen, hat er nicht nur ſelbſt einen ſalzigen Geſchmack, ſondern theilt dieſen auch dem mit ihm digerirten Waſſer mit, welches dann durch Trübung oder Fällung mit Chlorbariumlöſung ſeinen Gehalt an ſchwefelſ. Alkali zu erkennen gibt. Erdige Theile bleiben bei Verflüchtigung des Goldſchwefels zurück. Enthält er Kieſelerde, ſo löſt ſich dieſe nicht in Salzſäure auf, ſondern bleibt dem ſich ausſcheidenden Schwefel beigemengt und erſcheint dann nach dem Verbrennen des Schwefels als ein weißes unter den Zähnen knirſchendes Pulver. Manche Fabrikanten fällen den Goldſchwefel mit einer Alaunauflöſung, wo er dann Alaunerde enthält. Sie wird dem Goldſchwefel durch Digeſtion mit verdünnter Schwefelſ. entzogen, aus welcher Auflöſung dann bei Zuſatz von Kali Alaunkryſtalle anſchießen. Wird der Goldſchwefel aus einer Auflöſung des antimonſchwefligen Schwefelcalciums, wie einige Vorſchriften verlangen, dargeſtellt, und die Präcipitation ſtatt mit Salzſäure mit Schwefelſäure vorgenommen, ſo fällt zugleich mit dem Goldſchwefel Gyps nieder; kochendes Waſſer löſt letztern auf, und aus der Auflöſung erhält man auf zugeſetztes ſauerkleeſaures Ammoniak ſauerkleeſaure Kalkerde als ein weißes in Waſſer unlösliches Pulver. Kohlenſaure Erden, die der Goldſchwefel enthalten könnte, werden beim Übergießen deſſelben mit Salpeterſäure unter Aufbrauſen aufgelöſt. Prüfung auf metalliſche Verunreinigungen, beſonders auf Arſenik, iſt, wie bei Regulus antimon., vorzunehmen.

Am zweckmäßigſten wird der Goldſchwefel in Pillen- oder Pulverform verordnet, weniger zweckmäßig iſt es, ihn in Mixturen oder Zuckerſäften zu geben; letztere, die bald in Gährung gerathen, veranlaſſen dann durch die gebildete Säure, daß ſich mittelſt Waſſerzerſetzung ein brechenerregendes Antimonſalz erzeugt, und Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt wird. Andere me-

talliſche Salze veranlaſſen ebenfalls eine Zerſetzung des Goldſchwefels unter Mitwirkung von Feuchtigkeit. Das aus Kalomel, Goldſchwefel und Zucker zuſammengeſetzte **Pulvis alterans Plumeri** darf nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden, indem es ſich allmählig verändert, eine dunkle Farbe annimmt und dann giftige Wirkungen äußert. Es hat ſich durch Feuchtigkeit, die es aus der Luft anzieht, jetzt in Antimonchlorür und Schwefelqueckſilber zerſetzt.

Das dritte Schwefelantimon geht auch mit dem einfachen Schwefelcalcium eine in Waſſer auflösliche Verbindung — antimonſchwefliges Schwefelcalcium — ein, welche den Hauptbeſtandtheil eines officinellen Präparats ausmacht, welches den Namen Schwefelſpießglanzkalk (Calcaria sulphurato-stibiata, Calx antimonii cum sulphure) erhalten hat. Es wird zu deſſen Darſtellung ein Gemenge aus 8 Th. präparirten Auſterſchalen (oder geſchlemmte feingepulverte Kreide), 1 Theil geſtoßenes Antimonmetall und 2 Th. reiner Schwefel in einem Schmelztiegel feſt eingeſtampft, das Ganze mit einer Lage gepulverter Kreide bedeckt und, wenn die Maſſe ½ bis 1 Pfund beträgt, ½ Stunde lang einem guten Rothglühfeuer ausgeſetzt. Nach dem Erkalten wird die Lage Kreide abgenommen, die Maſſe fein zerrieben und in kleinen gut verſtopften gläſernen Gefäßen aufbewahrt. Ein gleiches Präparat entſteht, wenn man 10 Th. Auſterſchalen, 4 Th. Schwefelantimon und 4—5 Th. Schwefel ſo lange zuſammen glüht, bis eine herausgenommene Probe bräunlich oder gelblichgrau erſcheint. Statt der kohlenſ. Kalkerde kann man auch gebrannten Kalk nehmen, wo dann auf obiges Gemeng 6 Th. hinreichend ſind. Bei dem Glühen des obigen Gemengs wird 1 Th. der Kalkerde durch 1 Th. Schwefel zu Kalkerdemetall (Calcium) reducirt, welches ſich mit Schwefel zu Schwefelcalcium verbindet, das ſich nun mit dem entweder ſchon vorhandenen oder ſich ebenfalls erſt aus Antimonmetall und einem andern Theile Schwefel bildenden Schwefelantimon zu einer Doppelverbindung, aus Schwefelcalcium und Schwefelantimon beſtehend, vereinigt, während die Kohlenſ. aber bei Anwendung von kohlenſaurer Kalkerde gasförmig verflüchtigt wird. Die durch Übertragung des Sauerſtoffs aus der reduzirten Kalkerde an den Schwefel entſtandene Schwefelſäure geht mit der unzerſetzten Kalkerde in Verbindung, ein anderer Antheil Kalk bleibt aber unverändert dem Ganzen beigemengt. Die Hitze, welcher das Gemenge ausgeſetzt wird, muß zwar hinlänglich ſtark ſeyn, darf aber die Weißglühhitze nicht erreichen, indem ſich ſonſt der größte Theil des Schwefels verflüchtigen würde. In Waſſer löſt ſich der Schwefelſpießglanzkalk nur theilweiſe auf und hinterläßt mehr oder weniger ein Gemenge aus Crocus, Gyps und Kalk. Die Pr. Ph. von 1799 gab zur Darſtellung dieſes Präparats eine Vorſchrift, zu Folge welcher man 3 Th. Ätzkalk mit 1 Th. Goldſchwefel und 24 Th. kochendem deſtill. Waſſer zu einer Maſſe anrühren und dann bei gelinder Wärme unter beſtändigem Umrühren zur Trocknе bringen ſollte. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Produkt beſaß eine gelblichweiße Farbe, löſte ſich aber ebenfalls nicht völlig in Waſſer auf. Nach Döbereiner (Handbuch der pharm. Chemie. S. 415) wird reines antimonſchwef-

liges Schwefelcalcium nur dann erhalten, wenn man 1 Theil Schwefelcalcium mit 2 Th. Goldſchwefel und 6 bis 8 Th. Waſſer einige Minuten lang kocht, dann die Flüſſigkeit filtrirt und bis zur Trockne abdampft. Die zurückbleibende rothbraune Maſſe iſt in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich. Nach Duflos (Handbuch der pharm. Prax. S. 454) liefert ein inniges Gemeng von ½ Theil Kermes und 2 Theilen Schwefelcalcium, welches man ſo lange reibt, bis das Pulver gleichförmig erſcheint, und keine braunen Punkte mehr zu unterſcheiden ſind, in der kürzeſten Zeit den Schwefelſpießglanzkalk von gleicher Qualität.

Der officinelle Schwefelſpießglanzkalk iſt ein völlig geruchloſes trockenes Pulver, das angefeuchtet nach Schwefelwaſſerſtoffgas riecht und um ſo mehr Schwefelantimon — Schwefelcalcium enthält, je weniger es bei der Auflöſung in Waſſer Rückſtand hinterläßt. Verdünnte Säuren fällen aus der Auflöſung unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas Goldſchwefel, und nachher wird durch kohlenſaures Kali noch kohlenſaurer Kalk daraus niedergeſchlagen. Hat das Präparat durch ſchlechte Aufbewahrung gelitten, ſo entwickelt es, mit einer Säure übergoſſen, nur wenig Schwefelwaſſerſtoffgas und löſt ſich nur in geringer Menge in Waſſer auf. Da dieſes Mittel größtentheils nur in Abkochung verordnet wird, ſo läßt ſich eine Auflöſung deſſelben auch leicht auf die Art darſtellen, daß man 1 Quentchen gutgebrannte Auſterſchalen mit 18 Granen gepulvertem Schwefelantimon mit 5 Pfund Waſſer in einem Porcellantopfe bis auf 4 Pfund einkocht und die filtrirte Abkochung in ganz damit angefüllten Gläſern aufhebt.

Wird das dritte Schwefelantimon in Ätzlauge aufgelöſt, die Auflöſung mit einer beſtimmten Menge medizinischer Seife verſetzt und zur Pillenmaſſeconſiſtenz abgeraucht, ſo erhält man die Spießglanzſeife (Sapo stibiatus), die noch ziemlich häufig in Gebrauch iſt. Die zweckmäßigſte Methode, dieſes Präparat darzuſtellen, beſteht darin, daß man eine Unze Goldſchwefel mit gleicher Menge Ätzkalilauge anrührt, das Gemenge in einer eiſernen Pfanne, oder beſſer in einer Porcellanſchale zum Sieden erhitzt, und hierauf allmählig, unter beſtändigem Umrühren mit einem eiſernen Spatel, ſo lange Ätzlauge in kleinen Portionen, anfangs zu einer, zuletzt nur zu ½ Drachmen weiß, zuſetzt, bis der Goldſchwefel völlig aufgelöſt iſt (ſ. oben bei Goldſchwefel). Die entſtandene Auflöſung verdünne man mit 3—4 Theilen deſtill. Waſſers, löſe nun in der Flüſſigkeit 6 Unzen geſchabte mediziniſche Seife durch gehöriges Erwärmen und Umrühren auf, und dampfe hierauf das Gemiſch bei gelindem Feuer bis zur Pillenmaſſenconſiſtenz ab. Die erhaltene Maſſe beſitzt faſt ſtets eine rothe Farbe, weshalb ihr noch ſo lange unter Umrühren Ätzlauge zuzuſetzen iſt, bis die rothe Farbe ſich in eine weißgraue verwandelt hat. Die fertige Seife wird dann in einer mit Blaſe verbundenen Porcellanbüchſe aufgehoben.

Wie oben im Artikel Goldſchwefel gezeigt wurde, beſteht die Auflöſung des Goldſchwefels in Ätzkalilauge aus dem aus einfachem Schwefelkalium und

dem dritten Schwefelantimon zuſammengeſetzten Doppelſulphuretum und aus antimonſ. Kali. Die mediziniſche Seife, welche in dieſes Präparat eingeht, äußert keine chemiſche Einwirkung darauf; allein während die Miſchung abgedampft wird, erleidet das Doppelſulphuretum durch den Einfluß der Luft ſchon eine theilweiſe Zerſetzung; es ſcheidet ſich Goldſchwefel aus, und die Seife erſcheint roth, weshalb durch zugeſetzte Ätzlauge gegen Ende der Arbeit der Goldſchwefel wieder aufzulöſen und mit der Maſſe in gleichförmige Miſchung zu bringen iſt.

Die ältere Methode, die Spießglanzſeife zu bereiten, beſteht darin, daß man Spießglanzleber oder die Flüſſigkeit, woraus ſich der Kermes freiwillig abgeſchieden hat, ſo lange einkocht, bis ein Ey auf der Lauge ſchwimmt, und ſie dann in 2 Theile theilt. Dem einen Theil ſetzt man nun eben ſo viel, als er ſelbſt wiegt, Mohnöl oder Mandelöl zu, bringt das Gemenge über Feuer und dampft alles bei gelinder Hitze und unter ſtetem Umrühren ſo lange ab, bis das Oel aufs innigſte mit Lauge verbunden iſt, worauf man dann die andere zurückbehaltene Hälfte der Spießglanzleberauflöſung hinzuſetzt und nun Alles zur ſteifen Seifenconſiſtenz verdunſtet. Nach Klaproth wird 1 Theil Schwefel und 1½ Th. gepulvertes Schwefelantimon mit ſo viel Aetzlauge gekocht, daß eine vollkommene Auflöſung erfolgt, dann 4 Unzen Mandelöl hinzugeſetzt, und das Ganze unter beſtändigem Rühren ſo lange im Kochen erhalten, bis ſich die Seife gebildet, und das Ganze die gehörige Conſiſtenz erhalten hat.

Die Spießglanzſeife iſt eine weißgraue Maſſe von Pillenmaſſe-Conſiſtenz, beſitzt einen ſeifenartigen, ſchwefligen, ſcharf alkaliſchen Geſchmack und löſt ſich in Waſſer und Alkohol vollkommen auf. Aus der Auflöſung ſondern verdünnte Säuren Goldſchwefel unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff aus, und die aus der Seife gleichzeitig ausgeſchiedenen Fettſäuren erſcheinen ſchwimmend auf der Flüſſigkeit. Iſt bei ihrer Aufbewahrung der Zutritt der atmoſphäriſchen Luft nicht völlig abgeſchloſſen, ſo wird das Schwefelkalium und zugleich das 3te Schwefelantimon durch den Sauerſtoff der Luft gänzlich zerlegt, Kali und Antimonoxyd werden gebildet, und Schwefel ausgeſchieden. Die Auflöſung einer ſolchen veränderten Seife enthält jetzt keine Antimonkaliumſchwefelverbindung mehr, entwickelt daher bei Zuſatz einer Säure auch kein Schwefelwaſſerſtoffgas, ſondern läßt blos etwas Antimonſäure und Antimonoxyd fallen. Die Spießglanzſeife darf deshalb nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden. Noch iſt darauf zu ſehen, daß ihr nicht zu viel freies Ätzkali beigemiſcht ſey, welches ſich durch den ſehr kauſtiſchen Geſchmack der Seife zu erkennen gibt. Eine Spießglanzſeife, die mehr Härte und Feſtigkeit beſitzt, als die nach dem angeführten Verfahren gewonnene, auch an der Luft nicht ſchmierig wird und ſich überhaupt mit der Zeit nur wenig verändert, läßt ſich nach Weſtrumbs Angabe (Handb. der Apothekerkunſt. 3 Th. S. 343) folgendermaſſen darſtellen: 9 Unzen getrocknetes kohlenſaures Natrum, 3 Unzen rohes Schwefelantimon und 1 Unze Schwefel vermiſche man genau mit einander und bringe das Gemenge in einem mit einem Teige aus weißem

Bolus bedeckten Tiegel in glühenden Fluß, in welchem es 1 Stunde lang zu erhalten iſt, und löſe hierauf die geſchmolzene Maſſe nach dem Erkalten in 8 Unzen deſt. Waſſers auf. Jetzt bringe man die Hälfte dieſer vorher filtrirten Auflöſung in einer Porcellanſchale zum Sieden, ſetze derſelben 6 Unzen ganz fein geſchabte mediziniſche Seife zu und erhalte das Ganze unter beſtändigem Umrühren ſo lange in gelinder Wärme, bis es eine ganz gleichförmige Maſſe ausmacht. Man gießt die Seife in papierne Formen und ſchneidet ſie dann in Stücke.

Die Auflöſung der Spießglanzſeife in verdünntem Alkohol iſt ebenfalls officinell und bekannt unter dem Namen flüſſige Spießglanzſeife (Liquor saponis stibiati, Sulphur auratum ant. liquidum, Tinctura antimonii Jacobi). Sie wird am beſten auf die Weiſe dargeſtellt, daß man 1 Unze Goldſchwefel in der erforderlichen Menge Ätzlauge auflöſt, dieſe Auflöſung dann mit 3 Unzen geſchabter mediziniſcher Seife, 6 Unzen höchſt rectifizirtem Alkohol und 6 Unzen deſtill. Waſſer in Berührung ſetzt und das Ganze bei gelinder Wärme unter öfterm Umſchütteln digerirt. Die Flüßigkeit wird dann durch weißes Fließpapier geſeiht und in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Dieſes Präparat beſitzt eine braungelbe Farbe, ein ſp. G. = 1,100 = 1,110 und läßt auf zugegoſſene Schwefelſäure mit Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas Goldſchwefel nebſt antimonſaurem Kali ausfällen. Es darf nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden, da es bei Zutritt der Luft eine Zerſetzung erfährt und dann auf Zuſatz von Säuren kein Schwefelwaſſerſtoffgas ſich mehr daraus entwickelt. Der Liquor saponis stibiat. läßt ſich auch auf die Weiſe darſtellen, daß man 8 Theile ganz friſch bereitete Spießglanzſeife in 12 Th. Tinct. kalina und eben ſo viel deſt. W. auflöſt, die Auflöſung filtrirt und aufbewahrt.

Werden mit der conc. Auflöſung der Spießglanzleber ſtatt der Seife Harze oder Gummiharze auf gleiche vorhin gezeigte Weiſe in Verbindung gebracht, ſo entſtehen daraus die ſogenannten Kämpfiſchen Seifen (Sapones Kaempfii), von denen die mit Guajacharz dargeſtellte noch an manchen Orten in Gebrauch iſt. Man ſchmelze 2¾ Th. ätzendes Natrum und 1 Th. Goldſchwefel in einem bedeckten Tiegel zuſammen, löſe die geſchmolzene Maſſe in 16 Th. Waſſers auf, filtrire die Auflöſung, bringe ſie wieder ins Sieden und trage nun unter beſtändigem Rühren ſo lange pulveriſirtes Guajacharz hinzu, als noch etwas aufgelöſt wird. Dann iſt die Auflöſung nach nochmaligem Durchſeihen bei gelinder Wärme und unter ſtetem Rühren bis zur Dicke eines Extrakts abzudampfen, und die erhaltene Seife als Kämpfs Guajacſeife (Sapo guajacina Kaempfii) aufzubewahren. Auch dieſe Seife darf wegen ihrer leichten Zerſetzbarkeit gleich den andern Spießglanzſeifen nur in kleinen Quantitäten vorräthig gehalten und, gegen den Zutritt der Luft geſchützt, aufbewahrt werden.

Unter dem Namen Spießglanztinkturen verſteht man gewiſſe, mit Alkohol bereitete Auflöſungen, welche theils bloßes kauſtiſches Kali mit wenig Antimonoxydkali, theils kauſtiſches Kali mit etwas Spießglanzleber, theils

aber auch bloße Spießglanzſeife aufgelöſt enthalten. Dieſe Präparate ſind jedoch bis auf einige wenige faſt ganz außer Gebrauch gekommen, und einige derſelben enthalten auch nicht die geringſte Spur von aufgelöſtem Spießglanz, wie z. B. die ſogenannte Thedens Spießglanztinktur, die im Grunde nichts Anderes iſt, als eine Auflöſung des brandig gewordenen eſſigſauren Kali in verdünntem Alkohol. Die Tinctura antimonii acris, für welche die neuern Pharmacop. den Namen Tinctura kalina gegeben haben, iſt eine Auflöſung des Ätzkali in Alkohol und verdankt ihre braune Farbe einer durch die Einwirkung des Ätzkali auf den Alkohol gebildeten harzigen Subſtanz, enthält jedoch auch, wie neuerdings Klauer (Ann. d. Ph. XIV. 267) gezeigt hat, und ſchon früher behauptet wurde, in einer Drachme ¼ Gran Antimonoxyd als Antimonoxydkali. Über die Darſtellung der Tinct. antim. acr. wird bei Tinctur. kali. unter dem Artikel Kali caust. das nähere erörtert werden.

Die Spießglanzweine entſtehen, wenn fein gepulvertes Spießglanzglas mit Wein digerirt, oder, was zweckmäßiger iſt, wenn eine beſtimmte Menge Brechweinſtein in Wein aufgelöſt wird. Nach der erſten Weiſe ſetzt man 2 Loth fein zerriebenes Spießglanzglas mit 48 Unzen Malagawein unter öfterm Umſchütteln 10—12 Tage an einem mäßig warmen Ort in Digeſtion, filtrirt dann die Flüſſigkeit von dem Rückſtande ab und bewahrt ſie unter dem Namen Vinum antimoniatum, sive emeticum Huxhami auf. Der Rückſtand kann zu derſelben Arbeit ſo lange dienen, bis er auf einen geringen kermesartigen Rückſtand aufgelöſt worden. Wird auf gleiche Weiſe ſtatt des Spießglanzglaſes Spießglanzſafran mit Franzwein in Digeſtion geſtellt, ſo erhält man Rulands Brechwein (Vinum emeticum Rulandi, Aqua benedicta Rul.) Dieſe Spießglanzweine ſind nichts Anders, als Auflöſungen des Antimonoxyds in der Säure des Weins, und es iſt leicht einzuſehen, daß ihr Gehalt an Antimonſalz nicht immer derſelbe ſeyn kann, daher ſie eben zu den unſichern Medikamenten gehören. Sie ſind daher jetzt faſt ganz außer Gebrauch gekommen, und an ihrer Stelle eine Auflöſung von 24 Gran Brechweinſtein in 12 Unzen Malagawein, die den Namen Vinum stibiatum führt, geſetzt worden.

Die Verbindung des Antimonoxyds mit Weinſtein zu Brechweinſtein iſt bereits oben bei den Salzen der Weinſteinſäure beſchrieben worden, ſo wie diejenigen Verbindungen, welche das Chlor mit dem Antimon eingeht, unter dem Artikel Chlor eine Stelle finden werden.

Aqua. Waſſer.

Das Waſſer iſt in erſtaunend großer Menge über die Erde verbreitet, ſo daß es bei weitem den größten Theil der Oberfläche unſerer Erde als Meer einnimmt; es kommt ferner ſehr häufig als Quell-, Fluß- und Regenwaſſer vor, iſt als Dampf in der Luft verbreitet; in feſter Form befindet es ſich (als Eis) in vielen trocknen Säuren, Baſen und Salzen, ſo wie auch die meiſten organiſchen Stoffe Waſſer enthalten. Das Waſſer bildet ſich aus

Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas, wenn 2 Theile des erſteren, gegen 1 Theil des letzteren, dem Volumen nach, ſich unter Einfluß von Licht und Wärme, oder Electricität, mit einander verbinden. Die Verbindung beider Gasarten zu Waſſer erfolgt auch durch raſche Compreſſion, ſo wie durch Platinſchwamm; läßt man einen Strom Waſſerſtoffgas in atmoſphäriſcher Luft auf Platinſchwamm ſtreichen, ſo kommt dieſer ſchnell ins Glühen, das Gas entzündet ſich und tritt mit dem Sauerſtoff in Vereinigung zu Waſſer. Das in der Natur vorkommende Waſſer wird faſt nie rein angetroffen; denn da es ein Auflöſungsmittel ſo vieler Subſtanzen iſt, ſo enthält es Luftarten, Salze, Erden, organiſche Stoffe ꝛc. mehr oder weniger in ſich aufgelöſt. Um es zu chemiſchen und zu mehreren pharmaceutiſchen Arbeiten geſchickt zu machen, muß es gereinigt werden, welches durch Deſtillation aus einer gewöhnlichen Deſtillirblaſe mit zinnernem Helm bewerkſtelligt wird. Man füllt die Deſtillirblaſe ſo weit mit Regenwaſſer an, welches an und für ſich ſchon reiner iſt, als gewöhnliches Waſſer (oder in Ermanglung deſſen, Fluß- oder Brunnenwaſſer, welches man vorher erſt zur Verjagung der Kohlenſäure hat aufkochen laſſen), daß $\frac{1}{5}$ ihres Raumes leer bleibt, ſetzt den Helm auf die Blaſe, verbindet dieſen mit dem Kühlapparat, bringt dann die Deſtillation in Gang und ſammelt das aus der Kühlröhre abfließende (deſtillirte) Waſſer auf. Die erſten Antheile des übergehenden Waſſers, etwa $\frac{1}{12}$, ſind wegzuſchütten, und das nun folgende Waſſer, das ſich jetzt mit dem Bleieſſig ohne Trübung miſchen laſſen muß (widrigenfalls es ſo lange zu beſeitigen iſt, bis die Trübung damit aufhört), zum Gebrauch aufzuheben. Die Deſtillation wird ſo lange fortgeſetzt, bis ungefähr $\frac{3}{4}$ der ganzen Waſſermenge deſtillirt ſind. Das auf dieſe Art gereinigte Waſſer heißt deſtillirtes Waſſer (Aqua destillata). Es iſt zweckmäßig, wenn man Brunnenwaſſer zur Deſtillation anwendet, etwas Pottaſche mit in die Blaſe zu ſchütten; denn da dieſes Waſſer faſt immer etwas ſalzſaure Talkerde enthält, die ihre Säure leicht fahren läßt, ſo wird ohne dieſen Zuſatz das Waſſer ſtets säurehaltig. Entfernt man nicht durch Aufkochen die Kohlenſäure aus dem Waſſer vor der Deſtillation, ſo dauert es lange, ehe das übergehende Waſſer frei davon iſt, auch wird leicht durch dieſelbe etwas Kalkerde mit übergeriſſen. Iſt das zur Deſtillation beſtimmte Waſſer mit ſchleimigen oder extractartigen Theilen verunreinigt, ſo nimmt das deſtillirte Waſſer einen brandigen Geruch an, wird auch, einige Zeit aufbewahrt, leicht ſauer. Dieß läßt ſich verhüten, wenn man vor der Deſtillation auf 10 Maß Waſſer 1 Pfund wohl ausgeglühtes Kohlenpulver zuſetzt. Dieſe Kohlen können mehreremale gebraucht werden, wenn man ſie nach jedesmaligem Gebrauch wieder durchglüht, und dann an einem trocknen Ort aufbewahrt. Eine Deſtillirblaſe mit kupfernem Helm und dergleichen Kühlröhre iſt zur Bereitung des deſtillirten Waſſers unbrauchbar, weil dadurch leicht eine Verunreinigung des deſtill. Waſſers mit etwas Kupferſalz herbeigeführt werden kann. Iſt nehmlich in der Kühlröhre etwas von Alkohol zurückgeblieben, wenn vorher Branntwein aus der Blaſe abgezogen wurde, ſo wird ſich derſelbe bei Zutritt der Luft ſäuern, es entſteht Eſſigſäure, und durch

die auflöſende Wirkung derſelben auf das Kupfer eſſigſaures Kupferoxyd, welches von dem durchrinnenden W. aufgelöſt wird und dieſes nun kupferhaltig macht. Aus gläſernen Gefäßen das Waſſer zu deſtilliren, iſt nicht rathſam, weil das heiße Waſſer und die Waſſerdämpfe aus dem Glaſe etwas Alkali aufnehmen. Das deſtillirte Waſſer muß in Gefäßen, die vorher damit ausgeſpühlt worden ſind, aufbewahrt werden, auch iſt ihnen ein möglichſt kühler Standort zu geben. Ein gutes deſtill. Waſſer muß völlig klar und geſchmacklos ſeyn, auch gegen alle Reagentien ſich indifferent verhalten; daher weder von Silberſalpeter oder Barytſalzen eine Trübung erleiden.

Das reine Waſſer iſt farblos, nimmt aber in großen Maſſen eine ſchwach blauliche Farbe an, es hat weder Geruch noch Geſchmack, iſt unentzündlich und beinahe 800mal ſchwerer als atmoſphäriſche Luft. Es läßt ſich nur wenig zuſammendrücken, entwickelt aber, wenn ein heftiger Stoß raſch darauf wirkt, ein lebhaftes Licht. Bei 0° oder vielmehr bei —1° gefriert das Waſſer zu Eis, daher heißt dieſer Wärmegrad der Eispunkt oder Gefrierpunkt des Waſſers. Das Eis bildet eine mehr oder weniger regelmäßig kryſtalliſirte, feſte, durchſichtige, ſpröde Maſſe von 0,92 ſp. G., nimmt daher einen größern Raum ein, als das Waſſer im flüſſigen Zuſtande, weshalb es auch auf dieſem ſchwimmt. Die bei dem Feſtwerden des Waſſers ſich entbindende Wärme macht, daß im Anfange des Gefrierens einer Waſſermaſſe nur einzelne Kryſtalle entſtehen, zwiſchen denen das übrige Waſſer feſt bleibt; bei fortwährender Kälte gefriert dann auch das übrige Waſſer, und die entſtehenden Eiskryſtalle vereinigen ſich zu einer zuſammenhängenden Maſſe. Die im Waſſer enthaltene Kohlenſäure oder atmoſphäriſche Luft entbindet ſich daraus während des Gefrierens; daher die Luftblaſen, welche im Eiſe zerſtreut angetroffen werden; da jedoch ſich auch im Eiſe des gut ausgekochten Waſſers dergleichen Luftblaſen finden, ſo ſcheint es, daß ein Theil Waſſer beim Gefrieren ſich ſelbſt in Luft verwandelt. Im luftleeren Raum und vor aller Bewegung geſchützt, kann ſich das Waſſer, ohne zu geſtehen, bis auf —5° ja —8° abkühlen, gefriert dann aber beim Bewegen ſogleich, wobei das Thermometer, da jetzt diejenige Wärme frei wird, die es, um flüſſig zu ſeyn, enthält, bis auf 0 ſteigt. Das Eis kehrt, über 0 erwärmt in den flüſſigen Zuſtand zurück, behält aber ſo lange, bis es ganz geſchmolzen iſt, die Temperatur des Eispunktes bei. Um 1 Pfund Eis von 0 C. zu ſchmelzen und in Waſſer von 0 verwandeln, iſt eine Quantität Wärme erforderlich, welche 1 Pfund Waſſer von 0 braucht, um zu der Temperatur von 75° C. zu gelangen. So wie das Waſſer durch Entziehung von gebundener Wärme zu Eis wird, ſo wird es auch umgekehrt durch Vermehrung der Wärme flüchtiger. Unter dem gewöhnlichen Druck der Atmoſphäre kann es ohne Veränderung ſeiner Form nicht über 80° R. erwärmt werden; ſtrömt mehr Wärme in das Waſſer, ſo fängt es an zu ſieden, verfliegt nach und nach gänzlich, ſich in einen farbloſen Dampf verwandelnd, welcher bei 80° R. nahe den 1700fachen Raum des Waſſers einnimmt und 3mal mehr gebundene Wärme enthält, als eine ihm gleiche Gewichtsmenge Waſſers braucht, um von 0 bis 80° R. er-

hitzt zu werden. Mit 1 Pfund Waſſerdampf von 80, laſſen ſich 3 Pfund eiskaltes Waſſer bis zum Sieden erhitzen und dadurch 6 Pfund ſiedend heißes Waſſer erhalten. Durch die beim Kochen des Waſſers vom Boden des Gefäßes aufſteigenden Blaſen entſteht die wallende Bewegung, die beim Sieden des W. bemerkt wird. Bei einem verſtärkten Druck, wie in Papins Digeſtor, läßt ſich die Temper. des Waſſers bis auf 112 R. erhöhen; wird nun die Klappe geöffnet, ſo dringt ein Antheil Waſſerdunſt heraus, welcher die Temp. von 80 hat, und man findet die Temperatur des W. im Digeſtor eben ſo groß, ſo daß demnach eine große Menge der Wärme der Temperatur verloren ging, um das Waſſer in Waſſerdunſt zu verwandeln. Wird dem Waſſerdunſt in verſchloſſenen Behältern noch mehr Wärme zugeführt, als er zu ſeinem Beſtehen nöthig hat, ſo wächſt ſeine Elaſticität im hohen Grade, und hierauf gründet ſich der Mechanismus der Dampfmaſchinen. Im leeren Raum kocht das Waſſer bei jeder Temperatur über 0°, wenn der leere Raum kälter als das Waſſer ſelbſt iſt, oder durch Entfernung des in ihm enthaltenen Dunſtes leer gehalten wird. Auch an der Luft bei niedriger Temperatur wird liquides Waſſer, ſelbſt Eis, von der Oberfläche aus zu Dunſt. Man nennt dieß das freiwillige Verdunſten oder Verdampfen des Waſſers. Das Verdunſten des W. geht ſchneller in trockner und bewegter, als in feuchter und ruhiger Luft, ſo wie leichter in flachen und niedrigen, als in engen und hohen Gefäßen von ſtatten. Die Neigung des Waſſers zu verdunſten wächſt mit der Temperatur; denn die Verdunſtung geſchieht hier ebenfalls durch Wirkung der Wärme, indem ja das liquide Waſſer nicht Dunſt werden kann, ohne Wärme zu binden. Allein ſie kann auch nicht durch bloße Wirkung der Wärme geſchehen, weil die Temperatur niedriger iſt, als der Siedpunkt; ſie geſchieht daher durch gemeinſchaftliche Wirkung der Wärme und der Luft, welche einander wechſelſeitig unterſtützen. Die Luft löſt das Waſſer vermöge ihrer Anziehung zu demſelben auf, während die Wärme es ausdehnt, und ſo ein mit Luft gemiſchter Waſſerdunſt entſteht, der eben wegen ſeiner Miſchung mit der Luft in der niedrigern Temperatur Dunſt bleibt, in welcher er Dunſt geworden war. Bei heißem, trocknem Wetter enthält die Atmoſphäre weit mehr als bei kalter, naſſer Witterung. Kommt der Waſſerdunſt mit kalten Körpern in Berührung, ſo entläßt er an dieſe ſeine latente Dampfwärme und condenſirt ſich zu Waſſer, — ein Verhalten, worauf die Deſtill. des W. beruht. Von dem in der Atmoſphäre befindlichen Waſſerdunſt, der durch die Miſchung kalter mit heißer Luft, oder durch andere Agentien, welche eine Veränderung der Temper. hervorbringen, verdichtet wird, rührt die Entſtehung des Thaues, Nebels, Regens, und zuletzt die der Quellen und Ströme her. Der Waſſerdunſt wird auch durch Druck zu Waſſer verdichtet; es gibt ferner mehrere feſte, auch liquide Subſtanzen, die den Waſſerdampf an ſich ziehen und ihn in einer Temperatur verdichten, in welcher er außerdem nicht liquide geworden ſeyn würde. Dergleichen Stoffe bedient man ſich, um die Luft und feuchte Gasarten auszutrocknen. Das Waſſer verſchluckt alle Gasarten; von einigen derſelben wie von Sauerſtoffgas, Waſſerſtoffgas, Stickgas ꝛc. nimmt

es nur wenig auf, von den ſauren Gasarten von Chlor und von Ammoniakgas bedeutend viel, doch nicht von allen gleich viel, und nicht alle mit gleicher Innigkeit. Salzſaures Gas, ſchwefligſaures Gas, Ammoniakgas, werden auch von heiſſem Waſſer verſchluckt, das kohlenſaure Gas aber nicht. Die Abſorption der Gasarten wird ſehr begünſtigt durch Schütteln derſelben mit Waſſer, durch Temperaturerniedrigung und durch verſtärkten Druck. Diejenigen Gasarten, welche ſich mit Waſſer nur in geringer Menge verbinden, entweichen wieder daraus, wenn das mit ihnen geſchwängerte Waſſer entweder in einen luftleeren Raum gebracht, oder bis zum Sieden erhitzt, oder der Froſtkälte ausgeſetzt wird, ſo wie auch, wenn feſte Körper darin aufgelöſt werden. Dagegen laſſen ſich aber die meiſten andern Gasarten, welche eine innigere Verbindung mit dem Waſſer eingehen, von demſelben unter jenen Umſtänden nicht ganz wieder trennen, ſondern bleiben ſelbſt bei der Deſtillation damit verbunden. Steht das Waſſer mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung, ſo nimmt es die Beſtandtheile derſelben in dem Verhältniß von 2 Stickgas zu 1 Sauerſtoffgas auf, ſo daß alſo die Luft des Waſſers mehr Sauerſtoff enthält, als die atmoſphäriſche. Ein beſonders ſauerſtoffreiches Luftgemenge enthält das Schneewaſſer; hierauf ſcheinen ſich auch die Vorzüge zu gründen, die das Schnee- und auch das Flußwaſſer (beſonders im Frühjahr, wenn der Schnee auf den Gebirgen aufthaut) für die Anwendung zu gewiſſen ökonomiſch-techniſchen Zwecken, z. B. zum Waſchen, Bleichen u. ſ. w. vor dem Brunnenwaſſer hat. Vermöge des im Waſſer befindlichen Sauerſtoffs iſt nicht nur das Leben der im Waſſer wohnenden Geſchöpfe bedingt, ſondern auch die allmählige Zerſtörung (Oxydation) und Entfernung aller organiſchen Materie, welche das Waſſer auf der Oberfläche der Erde ſowohl als im Meere empfängt. Der dem Waſſer auf dieſe Weiſe entzogene Sauerſtoff wird aus der Atmoſphäre ſchnell wieder erſetzt.

Das Waſſer iſt das allgemeinſte Auflöſungsmittel der Körper, ſo daß der Ausdruck auflöslich oder unauflöslich bei einer Subſtanz ſich immer auf Waſſer bezieht, wenn kein anderes Auflöſungsmittel genannt iſt. Von den einfachen Stoffen werden aber nur wenige aufgelöſt, und dieſe in geringer Menge; dagegen vorzüglich diejenigen Verbindungen, die einen ſeiner Beſtandtheile, oder alle beide enthalten. Diejenigen Körper, welche aus der Luft Waſſerdampf anziehen, nennt man hygroskopiſche; ſie werden dadurch entweder ohne Veränderung ihres Aggregatzuſtandes ſchwerer, wie z. B. Kohlen, Holz ꝛc., oder werden feucht und zerfließen, wie z. B. Kali, Chlorcalcium ꝛc., oder, wenn ſie ſchon an ſich flüſſig ſind, werden ſie bloß verdünnt, wie z. B. Vitriolöl. Beim Auflöſen der Salze im Waſſer entſteht ſtets Kälte, weil Wärme gebunden wird, die das Salz dem Waſſer entzieht, um in flüſſigen Zuſtand übergehen zu können. Ein Gemenge von 10 Th. Salpeter, 32 Th. Salmiak und 58 Chlorkalium gibt, mit dem 4fachen ſeines Gewichts Waſſer angerührt, eine Miſchung, in welcher Waſſer, Conſituren ꝛc. bis zum Gefrieren abgekühlt werden.

Das Waſſer läßt ſich als die Indifferenz aller Materie betrachten, da wir in demſelben nur die allgemeinen Eigenſchaften der Materie, als Undurchdringlichkeit, Schwere, Theilbarkeit ꝛc. finden, aber keine der Beſchaffenheiten (Geſchmack, Geruch), durch welche die ſogenannten differenten Stoffe auf eine oder die andere Weiſe ſich auszeichnen. Es verbindet ſich aber mit vielen Körpern in beſtimmten einfachen Verhältniſſen als chemiſch gebundenes Waſſer und mehrere können ohne Waſſer nicht beſtehen, ſondern zerfallen in ihre Elemente, wenn es ihnen gänzlich entzogen wird. Es kann bei den Säuren die Stelle einer Baſis und bei den Baſen die Stelle einer Säure vertreten. Man nennt dergleichen Verbindungen Hydrate. Die Hydrate der Säuren, Alkalien und der im Waſſer löslichen Salze nehmen öfters noch eine beſtimmte Menge Waſſer auf und bilden dann Kryſtalle, ſo daß man vom Hydratwaſſer noch das Kryſtallwaſſer (Kryſtalliſationswaſſer) zu unterſcheiden hat, welches letztere weniger feſt als das Hydratwaſſer gebunden iſt. Viele der mit Kryſtallwaſſer begabten Körper verlieren dieſes nach und nach, wenn ſie der atmoſphäriſchen Luft ausgeſetzt ſind, wodurch ſie undurchſichtig werden und allmählig in Staub zerfallen, was man das Verwittern oder Fatesciren der Salze nennt. Werden dieſe Kryſtallwaſſer enthaltenden Subſtanzen erhitzt, ſo ſchmelzen ſie in ihrem Kryſtallwaſſer oder kommen, wie man zu ſagen pflegt, in wäſſerigen Fluß und werden dann, wenn dieſes verdampft iſt, feſt.

Das Waſſer beſteht aus Sauerſtoff und Waſſerſtoff, und die Verhältniſſe ſind 1 Theil des erſteren gegen 2 Theil des letzteren, dem Volumen, oder 1,1026 Sauerſtoff gegen 0,1376 Waſſerſtoff, dem Gewichte nach, ſo daß in 100 Theilen Waſſer 88,91 Sauerſtoff und 11,09 Waſſerſtoff enthalten ſind. Schon oben ſind die Bedingungen angegeben worden, unter welchen ſich beide Gasarten zu Waſſer vereinigen; ſind beide Gasarten rein und in dem angegebenen Verhältniſſe vorhanden, ſo iſt Waſſer das einzige Reſultat. Die Zuſammenſetzung des Waſſers läßt ſich auch auf die Art ermitteln, daß, wenn man Waſſerſtoffgas über gewiſſe Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, Eiſenoxyd, die in einer Röhre zum Glühen erhitzt worden, ſtreichen läßt, Waſſer entſteht; die Metalloxyde werden hiebei, indem ſie ihren Sauerſt. an den Waſſerſtoff abgeben, reduzirt; aus dem Gewichtsverluſte, den das Metalloxyd erleidet, und dem Gewicht des gebildeten Waſſers, kann dann die Zuſammenſetzung des Waſſers berechnet werden. Die Natur des Waſſers läßt ſich auch analytiſch darlegen. Vermittelſt der Volta'ſchen Kette kann man es in 2 Th. Waſſerſtoffgas und 1 Th. Sauerſtoffgas, dem Volumen nach, trennen; das Sauerſtoffgas erſcheint an der poſitiven, das Waſſerſtoffgas an der negativen, metalliſchen Oberfläche. Mit Hülfe von Platindräthen, welche in Glasröhren eingeſchmolzen wurden, laſſen ſich die Produkte ſammeln. Iſt der Drath des poſitiven Pols von Silber, oder von einem unedlen Metalle, ſo entſteht kein Sauerſtoffgas, ſondern der Drath wird oxydirt. Einige Metalle, wie Eiſen, Zink, Manganeſium, die Metalle der Alkalien und der alkaliſchen Erden zerſetzen das Waſſer ebenfalls in Waſſerſtoff und Sauerſtoff. Bringt man

10 Gran Kalium in einer gläſernen Röhre mit etwa 2 Gran Waſſer in Berührung, ſo findet eine lebhafte Einwirkung ſtatt, es entwickelt ſich eine beträchtliche Menge Waſſerſtoffgas und das Kalium iſt in Oxyd (Kali) verwandelt worden. Die andern genannten Metalle zerlegen das Waſſer (mit Ausnahme des Manganeſiums, deſſen Oxydation leichter erfolgt) bei gewöhnlicher Temperatur nur ſehr langſam, dagegen aber raſch, wenn ſie im glühenden Zuſtande mit Waſſerdampf in Berührung kommen. Läßt man auf ein bis zum Rothglühen erhitztes Gefäß von Eiſen, Silber ꝛc. einen oder mehrere Tropfen Waſſer fallen, ſo verdunſtet es nicht alsbald, ſondern ſcheint ruhig und unbeweglich zu bleiben; bei genauer Betrachtung zeigt ſich aber, daß ſich der Tropfen ſchnell um ſeine Axe dreht, immer kleiner wird und endlich ganz verſchwindet. Es iſt dieß aber keine Bildung von Waſſerdunſt, ſondern eine wirkliche Zerſetzung des Waſſers in ſeine Beſtandtheile. Das Waſſer wird ferner bei höherer Temperatur durch Kohlenſtoff und bei Gegenwart von Säuren von verſchiedenen Metallen, z. B. Zinn, Kobalt, Kadmium, Eiſen, Zink, Mangan, einigen Erdmetallen ꝛc. zerlegt, und, indem ſich die genannten Subſtanzen mit dem Sauerſtoff des Waſſers verbinden, der andere Beſtandtheil deſſelben, der Waſſerſtoff, gasförmig abgeſchieden. Andere Stoffe, welche ſehr große Anziehung zum Waſſerſtoff haben, z. B. Chlor, nehmen dieſen unter Mitwirkung des Lichts oder in der Glühhitze aus dem Waſſer auf und machen den Sauerſtoff deſſelben frei. Endlich gibt es Verbindungen, welche aus dem Waſſer die beiden Beſtandtheile deſſelben aufnehmen und damit 2 neue Zuſammenſetzungen bilden. Solche Verbindungen ſind Chlorbrom, Chlorjod, Bromjod, Schwefelphosphor, Schwefelalumium, Chlorſchwefel, Chlorantimon ꝛc., welche ſämmtlich bei Einwirkung des Waſſers in ſaure Oxyde und in Waſſerſtoffſäuren zerfallen.

Das Waſſer wurde in der Lehre des Thales von Milet als der Urſtoff angenommen, aus welchem alle Körper entſtanden ſeyen; Lavoiſier zeigte aber durch Verſuche, daß es in Sauerſtoff und Waſſerſtoff zerlegt, und aus eben dieſen Stoffen wieder zuſammengeſetzt werden könne, wonach es aus dem Range eines Urſtoffs zu dem eines aus zweien Stoffen zuſammengeſetzten hinabgeſetzt wurde. Indeſſen haben neuere Phyſiker, namentlich Ritter, Schelling, dem Waſſer nicht allein ſeinen alten Rang als einfachem Körper wieder zu geben, ſondern gewiſſermaſſen des Thales alte Lehre wieder herzuſtellen geſucht, ſo wie ſchon andere Phyſiker angenommen hatten, daß es die Grundlage aller Gasarten ſey. Ritter ſtützte die Behauptung von der Einfachheit des Waſſers auf die angebliche Zerſetzung deſſelben durch Electricität an Volta's Säule. Hier tritt nehmlich an jedem einzelnen der beiden Leiter nur Sauerſtoffg., oder nur Waſſerſtoffg. auf, und dieſes geſchieht ſelbſt dann, wenn das Waſſer, in welches der eine Leiter geht, von dem Waſſer, in welches der andere geht, ſo getrennt iſt, daß kein Übergang des ſchon entbundenen Oxygens oder Hydrogens zum andern ſtatt finden kann. Wo bleibt, wenn die Erzeugung dieſer beiden Stoffe in einer Zerſetzung des Waſſers beſteht, der Sauerſtoff des Waſſertheils, deſſen Waſſerſtoff im —

Pole entbunden wird, und umgekehrt? Nach Ritter iſt daher Waſſerſtoff Waſſer mit minus Electrizität, Sauerſtoff hingegen mit + E begabt. Nach Kaſtners Beobachtung iſt das Gas, welches ſich beim Gefrieren reinen Waſſers entbindet, Waſſerſtoffgas, da hingegen das Eis Spuren der Oxydation verräth. Nach Ritters Beobachtungen gefriert Waſſer am — Pole (der das Hydrogene gibt) früher, am + Pole (der das Oxygene gibt) ſpäter, als ohne Conflict mit der Säule. Indeſſen hat die Lehre Ritters durch Davys Verſuche (über einige chemiſche Wirkungen der Electrizität in Gehlens Journal für Chemie, Phyſik und Mineralogie. 5 B. S. 21. 31) eine große Erſchütterung erlitten. Schon Gantheroth (Ann. d. Ch. T. 39. S. 203) behauptete, daß in einer einfachen galvaniſchen Kette von Zink, Silber und Waſſer im wirkſamen Zuſtande das Zinkoxyd, das ſich bilde, vom Silber angezogen werde, und Hiſinger und Berzelius (N. allg. Jour. d. Ch. I. 139) erwähnen einen Verſuch, in welchem in den poſitiven Schenkel einer dem Strome einer Voltaiſchen Säule unterworfenen heberförmigen Röhre, ſalzſ. Kalk, in den negativen Schenkel deſtill. W. gebracht worden war, und ſich nach dem Verſuche Kalk in dem letztern zeigte. Davy verband nun vermittelſt Asbeſt ein Gefäß von Gyps und ein Gefäß von Agat zuſammen, füllte ſie mit reinem W., und verband das erſtere mit dem poſitiven, das letztere mit dem negativen Drathe einer Batterie von 100 Plattenpaaren. Nach Verlauf von 4 Stunden fand ſich eine ſtarke Auflöſung von Kalk in dem Agatgefäße, und eine Auflöſung von Schwefelſäure in dem Gypsgefäße. Bei Umkehrung der Dräthe erſchien nach Verlauf derſelben Zeit die Säure im Agatgefäße, und die Kalkauflöſung auf der entgegengeſetzten Seite. Andere Salzauflöſungen geben ähnliche Reſultate. Immer ging die Baſis der Salzauflöſung in das deſtill. W. der andern Röhre über, wenn dieſes negativ, die Säure hingegen, wenn es poſitiv elektriſirt worden war. Während der Überführung durch Electrizität können die Säuren und Alkalien durch mit Pflanzenfarben geſchwängertes Waſſer hindurchgehen, ohne die Farbe deſſelben zu verändern; ſelbſt durch Auflöſungsmittel, die eine ſtarke chemiſche Anziehung zu ihnen ausüben, gehen ſie unangefochten hindurch, ſo daß ihre chemiſche Verwandtſchaft ganz aufgehoben iſt. Aus dieſen Erſcheinungen der Zerſetzung und Überführung läßt ſich das getrennte Auftreten des Sauerſt. und Waſſerſt. des W. leicht erklären. Der Sauerſt. eines Theilchens des Waſſers wird von der poſitiven Oberfläche angezogen, während zugleich der andere Beſtandtheil des Waſſers, der Waſſerſtoff, abgeſtoßen wird. Der gegenſeitige Fall findet an der negativen Oberfläche ſtatt. Im Mittel- oder Indifferenzpunkt des Kreiſes, möge nun eine Reihe von Zerſetzungen und Wiederzuſammenſetzungen ſtatt finden, oder mögen die Theilchen der beiden Enden allein in Thätigkeit ſeyn, muß durchaus eine neue Vereinigung der zurückgetriebenen Materie ſtatt finden. Dieſer Fall iſt demjenigen ähnlich, wo von 2 Portionen Glauberſalz, die durch deſtill. W. von einander abgeſondert ſind, die Schwefelſ. von der negativen Seite, das Natrum von der poſitiven Seite zurückgetrieben wird, während das Glauberſalz ſich von neuem in dem Mittelgefäß bildet.

Andere Naturforſcher waren der Meinung, daß das Waſſer ſich in Erde verwandeln könne. Sie ſtützten dieſe ihre Meinung auf die Erfahrung, daß Pflanzen in ganz reinem Waſſer wachſen können und dann nach ihrer Einäſcherung gleich den in Ackererde gewachſenen Pflanzen erdige Theile hinterlaſſen. Woher hier die erdigen Subſtanzen ihren Urſprung nehmen, iſt allerdings problematiſch, da ſich wohl nicht annehmen läßt, daß ſie ſchon gebildet in dem deſt. Waſſer vorhanden waren. Eine andere Beobachtung, die für die Verwandlung des Waſſers in Erde zu ſprechen ſchien, war dieſe, daß auch ganz reines deſtillirtes Waſſer bei neuen Deſtillationen in gläſernen Gefäßen Erde abſetzt. Allein die hier erſcheinende Erde ſtammt aus dem Glas ſelbſt her, indem das Waſſer beim anhaltenden Kochen daraus Alkali auflöſt und dadurch Kieſelerde frei macht. Das Waſſer wird aber durch die Lebenskraft der Pflanzen während ihres Wachsthums ſelbſt zerſetzt, und ſeine beiden Beſtandtheile zur Bildung organiſcher Verbindungen verwendet.

Das auf unſerer Erde vorkommende Waſſer (den Ocean ausgenommen) verdankt wahrſcheinlich nur dem Meteorwaſſer ſeinen Urſprung. Das durch Verdunſtung in Dunſtform in die höheren Regionen geführte Waſſer fällt als Regen, Schnee, Hagel, Nebel, Thau, Reif wieder auf die Erde zurück, und nach und nach durch die Erde ſickernd kommt es, ſich an den niedrigen Stellen abhängender, vom Waſſer undurchdringlicher Erdſchichten anſammelnd, wieder zu Tage.

Man unterſcheidet überhaupt folgende Arten von Waſſer:

a.) Das Regenwaſſer, welches nicht in der Nähe großer Städte oder zu Anfange des Regens aufgefangen wurde, iſt das reinſte. Auſſer atmoſphäriſcher Luft und Kohlenſäure enthält es nur geringe Antheile von fixen Stoffen; Brandes erhielt von 30 M. Pf. dieſes Waſſers beim Abdampfen nicht mehr als 2,75 Rückſtand, der in einem Gemenge aus Chlorſalzen, kohlenſauren Salzen, ſchwefelſauren Salzen, Eiſenoxyd, Manganoxyd und organiſchen Subſtanzen beſtand. Nach Gewittern finden ſich in dem Regenwaſſer auch Spuren von Salpeterſäure, an Ammoniak gebunden.

b.) Das Quellwaſſer enthält außer den im Regenwaſſer vorhandenen Stoffen immer etwas von den auflöslichen Subſtanzen, welche in der Erde, mit der es während ſeines Laufes durch dieſelbe in Berührung kommt, vorhanden ſind. Durch die in ihm befindliche Kohlenſäure hat es faſt immer einige im reinen Waſſer ſonſt unauflösliche Salze aufgelöſt, nehmlich kohlenſaure Kalk- und Talkerde, die als doppelt kohlenſaure Salze darin vorhanden ſind. So wie aber die freie Kohlenſäure aus dem Waſſer entweicht, welches geſchieht, wenn daſſelbe der Luft ausgeſetzt oder bewegt oder zum Kochen gebracht wird, ſo ſcheiden ſich jene Salze, ihres Auflöſungsmittels, der Kohlenſäure, beraubt, wieder als unlösliche, einfach-kohlenſaure Verbindungen ab und geben in Verbindung mit Gyps zur Entſtehung des Topf-, Pfannen- oder Keſſelſteins Veranlaſſung. Außerdem enthält das Quellwaſſer oft auch noch andere Salze, z. B. Gyps, Kochſalz, Bitterſalz, und wo ſich in der Nähe Viehſtälle oder Miſtgruben befinden, auch ſalpeterſaures Kali und ſal-

peterſaure Kalkerde, endlich organiſche Subſtanzen. Dasjenige Quellwaſſer, welches aus Sand- und Granitgebirgen entſpringt, iſt das reinſte, enthält aber ſtets etwas Kieſelerde als Hydrat aufgelöſt.

c.) Das Brunnenwaſſer iſt dasjenige Waſſer, welches durch Graben tiefer Gruben erhalten und daraus durch Pumpen oder Schöpfen herausgeholt wird. Es iſt nichts anders als Quellwaſſer, welches aber während ſeines langen Verweilens an demſelben Orte mehrere ſalzartige Verbindungen aus dem Boden aufgenommen hat.

Man unterſcheidet weiches und hartes Quell- oder Brunnenwaſſer. Erſteres darf in 2 Pfunden nicht mehr als 3—4 Gran fixe Beſtandtheile enthalten, muß die Seife, ohne daß ſich Flocken abſetzen, auflöſen, und Hülſenfrüchte, ſo wie Fleiſch, müſſen darin weich kochen. Hartes Waſſer dagegen iſt ſolches, welches ſo viel ſalzige oder erdige Theile enthält, daß es die Seife zerſetzt (vermöge doppelter Zerlegung Kalkſeife erzeugt), daher zum Waſchen der Wäſche untauglich iſt, auch Hülſenfrüchte und Fleiſch darin nicht weich kochen, indem im letztern Falle die Kalktheilchen deſſelben ſich an den Hülſenfrüchten ablagern, zum Theil ſich auch mit dem Kleber derſelben zu einer unauflöslichen Maſſe verbinden, und dadurch das Eindringen des Waſſers und ſomit auch das Weichwerden derſelben hindern. Als Trinkwaſſer wird aber ein ſolches Waſſer, welches einige ſalzige Theile enthält, dem ganz reinen, das einen faden Geſchmack beſitzt, vorgezogen.

d.) Das Flußwaſſer iſt eine Sammlung von Quell- und Regenwaſſer, und kommt, wenn es in einem kieſelichten Bette ſchnell fließt, dem weichen Quellwaſſer am nächſten. Es kann keine freie Kohlenſäure und kohlenſaure Erden mehr enthalten, da durch das ſchnelle Strömen der Flüſſe ſich die erſtere verflüchtigt, und dann nothwendig die letzteren als einfach-kohlenſaure Salze ſich abſcheiden müſſen. Doch finden ſich gewöhnlich einige Salze darin, z. B. ſchwefelſ. Kalkerde, Bitterſalz, Kochſalz ꝛc., dann aber auch organiſche Stoffe, ſo wie in der Nähe von volkreichen Städten, Fabriken u. ſ. w. noch verſchiedene anderweitige Beimiſchungen. Es gehört übrigens zu den weichen Waſſern, da es die Seife unzerſetzt auflöſt und Hülſenfrüchte, ſo wie Fleiſch weich kocht.

Das ſtehende oder Sumpfwaſſer, wohin die Sümpfe, Pfützen, ſtehenden Teiche u. ſ. w. gehören, iſt eine Sammlung von Quell-, Regen- und Flußwaſſer, unterſcheidet ſich aber dadurch, daß es meiſtens faulende Pflanzen- und Thierſtoffe enthält, weshalb es auch häufig einen üblen Geruch und Geſchmack beſitzt, und Ausdünſtungen verbreitet, die der Geſundheit nachtheilig ſind. Die Möglichkeit, daß das Waſſer faulen kann, wird bloß durch die hineingefallenen organiſchen Subſtanzen, todten Waſſerinſekten, Infuſorien, bedingt; denn das Waſſer iſt an ſich eben ſo wenig, wie irgend eine andere unorganiſche Subſtanz, fähig, in Fäulniß überzugehen. Die Fäulniß wird im Waſſer verhütet, wenn die Fäſſer, in denen es aufbewahrt werden ſoll, auf der innern Seite verkohlt werden, indem die Kohle der Fäulniß kräftig widerſteht. Ein Zuſatz von $\frac{1}{12000}$ ſalpeterſ. Silberoxyds ſchützt ebenfalls das Waſ-

ſer gegen Fäulniß; ein ſolches Waſſer kann auf der Stelle wieder trinkbar gemacht werden, wenn man mittelſt Salzſäure oder einer Auflöſung von Kochſalz das Silberoxyd herausfällt.

e.) Das Meerwaſſer enthält viele Salze aufgelöſt, ſchmeckt daher unangenehm bitter und ſalzig, und kann nicht getrunken werden. Der Salzgehalt beträgt 3,6 bis 4,0 PC., wovon das Kochſalz das meiſte, jedoch nie mehr als 2,6, ausmacht. In 1000 Theilen Meerwaſſer haben ſich bei der Unterſuchung folgende Salze erkennen laſſen: Kochſalz 26,6, Glauberſalz 4,66, Chlorcalcium 1,23, Chlormagneſium 5,15 (die beiden letztern bedingen beſonders den eckelhaft bittern Geſchmack), ſchwefelſaures Kali und Chlorkalium 0,5; endlich Spuren von Jodnatrum und Brommagneſium. Durchs Deſtilliren mit Zuſatz von kohlenſaurem Kalk, der die aus der ſalzſ. Talkerde ſich entwickelnde Salzſäure bindet, läßt ſich das Meerwaſſer trinkbar machen.

f.) Das Mineralwaſſer unterſcheidet ſich von dem Quell- und Flußwaſſer durch einen größern Gehalt an gasförmigen oder fixen Beſtandtheilen, vermöge deren es auch einen eigenthümlichen Geruch und Geſchmack beſitzt, und da die meiſten Mineralwaſſer ſchon längſt ſowohl innerlich als äußerlich als Heilmittel angewendet wurden, hat man ſie auch mit dem Namen Geſundbrunnen oder Heilquellen belegt. Die Temperatur dieſer Waſſer iſt häufig die gewöhnliche mittlere, oft aber überſteigt ſie dieſelbe bedeutend, und erreicht ſogar die Siedhitze. Dieſe warmen Quellen werden Thermen genannt, und in lauwarme und heiße eingetheilt. Das Karlsbader und Achener Waſſer hat eine Temperatur von + 70° bis 90° C. und das Waſſer des Geyſers auf Island iſt kochend heiß. Einige der heißen Quellen erhalten ihre Wärme von feuerſpeienden Bergen, oder, wenn ſie nicht in der Nähe ſolcher liegen, wahrſcheinlich von uralten vulkaniſchen Maſſen (ausgebrannten Vulkanen), die noch nicht erkaltet und deren obere Öffnungen durch ſpätere Erdrevolutionen mit Zurücklaſſung von Baſalt-, Bimſtein- und Lavaſtücken, zerſtört worden ſind. Andere dagegen finden ſich an Stellen, wo keine Überreſte von vulkaniſcher Thätigkeit zu bemerken ſind; dieſe ſcheinen ihre Wärme daher zu bekommen, daß ſie wahrſcheinlich in ſehr großer Tiefe entſpringen und durch die innere Erdtemperatur erwärmt werden.

Die Mineralquellen ſind höchſt wahrſcheinlich Produkte eines großen galvaniſch-chemiſchen Proceſſes im Innern der Erde, und Imponderabilien ſpielen hiebei, wie es ſcheint, eine Hauptrolle. Daher haben manche derſelben große Heilkräfte, die arm an Beſtandtheilen, und deren Beſtandtheile arm an Kräften ſind. Im Karlsbad dringen jährlich aus der Erde, bloß durch die ſämmtlichen Sprudel-Öffnungen, mehr als 13000 Centner kohlenſaures Natrum und gegen 200000 Centner Glauberſalz hervor. Wo liegt dieſer unermeßliche Vorrath, woran man weder Ende noch Verminderung wahrnimmt? Unſere Gebirge, ſo weit die Grubenarbeiten in denſelben vorgedrungen ſind, enthalten die Beſtandtheile jener Waſſer nicht in ſolchen Mengen, daß ſich daraus die Menge ſchwefelſauren und kohlenſauren Natrums erklären ließe, welche die Natur hier in einem einzigen Jahre verſchwendet.

Die Mineralwaſſer laſſen ſich nach ihren vorherrſchenden Beſtandtheilen in 4 Klaſſen eintheilen: 1.) Schwefelwaſſer, deren Hauptbeſtandtheil Schwefelwaſſerſtoffgas, zuweilen auch ein Schwefelalkalimetall, iſt. Man erkennt ſie an dem eigenthümlichen, den faulen Eyern ähnlichen Geruch und an der Eigenſchaft, aufgelöſte Blei-, Kupfer- und Silberſalze zu ſchwärzen oder dunkelfarbig niederzuſchlagen. Oft enthalten dergleichen Waſſer auch Kohlenſäure und gewöhnlich einige Salze. Zu den bekannteſten Schwefelwaſſern gehören: das Neudorferwaſſer, das Eilſerwaſſer, das Achnerwaſſer ꝛc.

2.) Sauerwaſſer oder Säuerlinge, welche als Hauptbeſtandtheil freie Kohlenſäure, gewöhnlich in großer Menge, beſitzen, daher einen ſäuerlichen Geſchmack und ſtechenden Geruch haben; ſie ſchäumen oder entwickeln Kohlenſäure, wenn ſie in ein Glas gegoſſen werden, oder mit einem in Waſſer auflöslichen feſten Körper, wie z. B. Zucker in Berührung kommen. Sie enthalten faſt immer etwas Kochſalz und vermittelſt der Kohlenſäure mehr oder weniger kohlenſaure Erden aufgelöſt. Hieher gehören das Selterwaſſer, das Fachingerwaſſer, der Oberſalzbrunnen ꝛc.

3.) Eiſenwaſſer oder Stahlwaſſer, welche nebſt andern Beſtandtheilen ſaures kohlenſaures Eiſenoxydul (höchſt ſelten ſchwefelſaures Eiſenoxydul) zum Hauptbeſtandtheil enthalten. Sie haben einen zuſammenziehenden dintenähnlichen Geſchmack und werden durch zugetröpfelte Galläpfeltinktur, wenn auch nicht augenblicklich, doch nach kurzer Zeit, violett oder ſchwarzblau gefällt. Bleiben die eiſenhaltigen Waſſer an der Luft ſtehen, ſo ſchlägt ſich allmählig der größte Antheil des Eiſenoxyduls, in Oxyd verwandelt, nieder. Zu dieſer Klaſſe von Mineralwaſſern gehören: das Pyrmonter-, das Stebner-, das Driburger-, das Egerwaſſer ꝛc.

4.) Salzwaſſer oder ſaliniſche Waſſer, deren Hauptbeſtandtheile Salze, z. B. Kochſalz, Bitterſalz, Glauberſalz, kohlenſaures Natrum ꝛc. nebſt mehr oder weniger Kohlenſäure ſind. Man theilt ſie nach Verſchiedenheit der in ihnen vorwaltend vorhandenen Salze ab: a.) in alkaliſche, b.) alkaliſch-erdige, c.) reinſalzige d.) und bitterſalzige Waſſer. Hieher gehören das Doberanerwaſſer, die Salzſoolen, das Bitterwaſſer ꝛc. Es gibt jedoch auch viele ſaliniſche Waſſer, welche Miſchungen von den 3 erſten Gattungen derſelben zu ſeyn ſcheinen, und wieder andere, welche auſſer den Beſtandtheilen dieſer ſo viel Glauberſalz enthalten, daß man ſie ſaliniſche Glauberſalzwaſſer nennen könnte.

Bei den verſandten Mineralwaſſern iſt darauf zu ſehen, daß die Krüge und Flaſchen gehörig verkorkt oder verpicht ſind. Iſt dieß nicht der Fall, ſo entweichen daraus die gasförmigen Stoffe und die Waſſer verlieren ihren eigenthümlichen Geruch und Geſchmack; dabei ſcheidet ſich aus den Stahlwaſſern das Eiſen aus, und dieſe haben dann ſtatt des dintenartigen Geſchmacks bloß einen ſalzigen angenommen. Die ſchwefelhaltigen überziehen ſich bei Luftzutritt mit einer ſchmutziggelben Haut und laſſen Schwefel in Subſtanz fallen.

Aquae destillatae. Deſtillirte Waſſer.

Die deſtillirten Waſſer bilden eine zahlreiche Klaſſe von Arzneimitteln. Sie entſtehen, wenn man Waſſer über Pflanzenſtoffe deſtillirt, welche ein flüchtiges ätheriſches Öl oder einen andern flüchtigen Beſtandtheil enthalten, der ſich bei der Siedhitze des Waſſers entbindet und darin auflöslich iſt. Man unterſcheidet einfache deſtillirte Waſſer und zuſammengeſetzte. Bei erſteren wird das Waſſer nur über einen Pflanzentheil, bei letzteren aber über mehrere Pflanzen oder ihre Theile abdeſtillirt. Die Deſtillation geſchieht im Allgemeinen in den bekannten Deſtillirblaſen, die mit einem zinnernen Helm und dergleichen Kühlröhre verſehen ſind. Die Blaſe wird mit der Subſtanz, über welche das Waſſer abgezogen werden ſoll, bis etwa zur Hälfte angefüllt, dann ſo viel Waſſer darauf gegoſſen, daß wenigſtens ¼ der Blaſe leer bleibt, und, nachdem die Fugen des Deſtillirapparats mit Mehlkleiſter oder Blaſe gut verklebt, auch eine Vorlage, die nicht lutirt wird, ſondern bloß mit Papier zu umwickeln iſt, vorgelegt worden, zur Deſtillation geſchritten. Man ſucht die Flüſſigkeit möglichſt bald zum gelinden Aufkochen zu bringen, mäßigt dann aber das Feuer wieder etwas und ſucht die Deſtillation ſo zu leiten, daß das herübergehende Waſſer nur als ein dünner Strahl deſtillirt. Es iſt dabei für gehörige Abkühlung Sorge zu tragen, damit die Dämpfe ſich vollſtändig im Kühlapparate verdichten, und das Deſtillat nicht warm geht. Die Deſtillation wird beendigt, wenn das übergehende Waſſer keinen merklichen Geruch oder Geſchmack mehr beſitzt, oder wenn die von einer gewiſſen Menge der Pflanzenſubſtanz abzuziehende Quantität Waſſer überdeſtillirt iſt. Iſt in der Blaſe zu wenig Waſſer im Verhältniß zu dem feſten Stoff befindlich, ſo ſetzt ſich dieſer am Boden feſt an, verbrennt, und das Deſtillat bekommt einen brandigen Geruch. Die Subſtanzen, welche zur Bereitung der deſtillirten Waſſer dienen, werden in gelind getrocknetem Zuſtande angewendet, mit Ausnahme derer, die ihre flüchtigen Theile beim Trocknen verlieren und daher ganz friſch mit Waſſer deſtillirt werden müſſen. Zarte Pflanzentheile, z. B. Veilchen, Lindenblüthen, Lilien ꝛc. werden ganz in die Blaſe eingelegt; Kräuter, Wurzeln, Hölzer aber vorher zerſchnitten, Saamen, Beeren und Früchte dagegen zerſtoßen. Bei ſehr harten Körpern iſt eine vorherige Maceration erforderlich. Zuweilen kann ein Zuſatz von Pottaſche zu der zu deſtillirenden Subſtanz von Nutzen ſeyn, wenn dieſe nehmlich ein ammoniakaliſches Salz enthält; in dieſem Fall macht das Kali das Ammoniak frei, welches ſich mit dem Aroma des Pflanzenſtoffs verbindet und deſſen Geruch erhöht. Bei der Deſtillation ſolcher Stoffe, die ein minder flüchtiges Öl enthalten, iſt es zweckmäßig, Kochſalz mit in die Blaſe zu ſchütten, wodurch der Siedpunkt des Waſſers höher hinauf gerückt wird. Da bei der Deſtillation ſtets ſchleimige Theile aus den Pflanzenſtoffen mit herübergeriſſen werden, die das baldige Verderben der deſtill. Waſſer veranlaſſen, ſo hat man ſolche Vorrichtungen angegeben, in welchen die auszuziehenden Subſtanzen nicht mit dem Waſſer ſelbſt in Berührung kommen, ſondern nur von den Dämpfen des ko-

chenden Waſſers durchdrungen werden, welche durch die nachfolgenden verdrängt mit den flüſſigen Theilen der der Deſtillation unterworfenen Subſtanzen beladen überdeſtilliren. Dieſer Zweck wird erreicht, wenn man die Blaſe nur bis auf den 4ten Theil mit Waſſer anfüllt, die Kräuter und Blumen aber in einem etwas weiten Sack in den leeren Raum der Blaſe aufhängt, ſolchergeſtalt, daß das kochende Waſſer, wenn es auch etwas in die Höhe ſteigen ſollte, dennoch die Kräuter nicht berühren könne; daher muß alſo zwiſchen der Oberfläche des Waſſers und dem unterſten Ende des Sackes immer ein Raum wenigſtens einer Handbreit hoch gelaſſen werden. Derſelbe Zweck läßt ſich auch dadurch erreichen, daß man in dem obern Theil der Blaſe auf einem angebrachten Ringe ein fein durchlöchertes metallenes Sieb anbringt, welches zur Aufnahme der auszuziehenden Subſtanz beſtimmt iſt. Werden die deſtillirten Waſſer wiederholt über eine friſche Menge derſelben Subſtanz abgezogen, um ſie noch mehr mit dem flüchtigen Stoffe dieſer Subſtanz zu beladen, ſo wird dieſe Operation das Cohobiren, die Produkte ſelbſt cohobirte Waſſer (Aquae cohobatae) genannt. Vor einiger Zeit hatte man noch eine andere Art von deſtill. Waſſern in Gebrauch. Es wurde nehmlich der friſche Pflanzenſtoff geſtampft, mit Waſſer übergoſſen, dann mit Hefe verſetzt und der Gährung überlaſſen. Dieſe Miſchung blieb ſo lange ſtehen, bis ſie einen ſäuerlichen Geruch bekam, wo ſie dann deſtillirt wurde. Ein ſolches deſt. Waſſer iſt nichts Anderes, wie ein ſchwacher Eſſig, der auch etwas Alkohol enthält; man benennt es durch Gährung erzeugtes und abgezogenes Waſſer (Aqua per fermentationem parata). Mehrere wohlriechende Blumen, z. B. Veilchen, Tuberoſen, Jasmin, liefern zwar ein ſehr geruchreiches Waſſer, laſſen aber kein Öl aus ſich abſcheiden. Entweder iſt in dieſen Subſtanzen, wie Trommsdorf (d. ſyſtematiſches Handbuch der Chemie 2. B. S. 510) annimmt, nur eine höchſt geringe Menge eines ſehr geruchvollen und in Waſſer äußerſt leicht auflöslichen Öls enthalten, ſo daß es für ſich nicht dargeſtellt werden kann, oder der Riechſtoff (Aroma) dieſer Pflanzenſtoffe iſt an ein beſonderes Vehikel gebunden, das ſich als Dunſt oder Gas im Raume verbreitet, ſich im Waſſer auflöſt und dieſen Geruch ertheilt. Ein ſolches Vehikel ſcheint in vielen Fällen das Ammoniak zu ſeyn, wie dieß namentlich bei den Tabackblättern nachgewieſen werden kann. Ein Aufguß dieſer Blätter, der mit Bleizucker niedergeſchlagen, mit Schwefelwaſſerſtoff behandelt, dann filtrirt und der Deſtillation unterworfen wurde, gab ein Deſtillat von einem faden und krautartigen Geruch; ſobald man aber Kali und Ammoniak zuſetzte, wurde der Geruch äußerſt ſtark und durchdringend. In mehreren Pflanzenſtoffen iſt auch das ätheriſche Öl, welches ſie bei der Deſtillation mit Waſſer geben, noch nicht fertig gebildet darin enthalten, ſondern wird erſt beim Hinzutritt des Waſſers erzeugt.

In mehreren Pharmacop. ſind die Vorſchriften zu den verſchiedenen deſtill. Waſſern alle gleich gegeben, ohnerachtet der großen Verſchiedenheit an Gehalt der flüchtigen Theile in den verſchiedenen Vegetabilien, woraus ſie bereitet werden; ſo läßt die preuß. Phar. faſt durchaus über einen Theil ge-

trocknete Vegetabilien 10 Theile Waſſer abdeſtilliren, während die öſterr. Pharm. überall nur 4 Theile verlangt. Sehr zweckmäßig hat aber die bairiſche Pharm. nach der Natur der Vegetabilien die Quantität des Produkts verſchieden beſtimmt.

Nur aus geruchvollen organiſchen Subſtanzen laſſen ſich wirkſame deſtillirte Waſſer darſtellen; völlig geruchloſe Pflanzen, wie z. B. Bitterklee, Cardobenediktenkraut rc., können wohl kein wirkſames Waſſer liefern, da ſie dem Waſſer keinen flüchtigen Stoff mitzutheilen im Stande ſind.

Die friſch deſtillirten Waſſer haben gleich anfangs einen faden, ja öfters widerlichen, unangenehmen Geruch, der erſt beim Aufbewahren in nur mit Papier verbundenen ſteinernen Krügen oder Flaſchen im kühlen Keller ſich verbeſſert und dem des Pflanzenſtoffes, über den ſie abdeſtillirt wurden, ähnlich wird. Um die deſt. Waſſer gut zu conſerviren, muß man ſie, wie erwähnt, in ſteinernen Krügen (nicht ſo gut in gläſernen Flaſchen) und nur loſe verbunden aufbewahren. Das Gefäß iſt auch, bevor das friſch deſt. Waſſer hineinkommt, jedesmal mit Waſſer, Sand, Kohlenſtaub und Löſchpapier ſorgfältig zu reinigen. Werden ſie in recht feſt verſtopften Flaſchen aufbewahrt, ſo verderben die Waſſer nur um ſo früher. Indeſſen erleiden die deſt. Waſſer, zu lange aufbewahrt, allmählig eine Zerſetzung, ſie werden ſchleimig und ſäuerlich, und dieſe Zerſetzung wird durch Licht, Luft und Wärme noch früher herbeigeführt. Man darf daher dieſelben nicht auf zu lange Zeit vorräthig halten. Mehrere deſt. Waſſer, wie Lindenblüth=, Lilien=, Löffelkrautwaſſer, halten ſich bei aller Sorgfalt im Aufbewahren doch nur kurze Zeit; bei andern, wie beim Roſenwaſſer, wird der Geruch mit der Länge der Zeit bis auf einen gewiſſen Punkt angenehmer. Enthalten die Subſtanzen, über welche das Waſſer abdeſtillirt wird, ſehr viel Öl, ſo kann nicht Alles von dem Waſſer aufgelöſt werden, ſondern ein Theil des Öls ſcheidet ſich auf der Oberfläche des Waſſers ſchwimmend ab und muß genau abgenommen werden. Manche dergleichen Waſſer, die anfangs von darin herumſchwimmenden Öltheilchen trüb erſcheinen, werden, indem ſich dieſelben auf der Oberfläche des W. anſammeln, nach einiger Zeit hell und klar.

Ein gut bereitetes deſtillirtes Waſſer muß in der Regel hell und klar ſeyn (nur einige ſehr gewürzhafte Waſſer machen hievon eine Ausnahme), auch dürfen keine Öltheilchen darauf herumſchwimmen. Im Geruch und Geſchmack müſſen ſie den Subſtanzen gleich kommen, über welchen ſie abgezogen ſind, und beide in gehörig ſtarkem Grade beſitzen. Iſt ihr Geruch und Geſchmack geringe oder ganz verſchwunden, ſind ſie mit Schimmel überzogen, oder ſchwimmen Flocken darin herum, oder hat ſich Schleim abgeſetzt, ſo ſind ſie zum Gebrauch untauglich geworden.

In Buchners Repert. 4. B. 1818 hat Saſſe ein neues Verfahren, die deſtillirten Waſſer darzuſtellen, beſchrieben, wobei er von der Anſicht ausgeht, daß, da die Wirkſamkeit derſelben auf ihrem Gehalt an ätheriſchem Öl beruht, dieſes alſo auch immer in gleicher Quantität ſich darin aufgelöſt befin=

den müſſe. Um z. B. nach ſeiner Methode, Aq. foeniculi darzaſtellen, nimmt man 4 Pfund gröblich zerſtoßenen Fenchelſamen, gießt hierauf ſo viel Waſſer, als nöthig iſt, um alles Öl und mit Öl vereinigte Waſſer abzuziehen; iſt die Menge dieſes abgezogenen Waſſers nun zu groß, ſo gießt man dieſes nach vorheriger Abnahme des darauf ſchwimmenden Öls in das gereinigte und abgekühlte Deſtillir-Gefäß zurück und zieht ohngefähr 2 oder höchſtens 3 Maß ab, da man dann alles ätheriſche Öl von dem angewandten Saamen bekommen hat. Jetzt wird das erhaltene Waſſer und das vorher abgenommene Öl in ein fürs Waſſerbad geſchicktes Deſtillirgefäß geſchüttet, ſo viel verdünnter Alkohol (Franzbranntwein) von 20 Gr. hinzugefügt, daß 2 Pfund Spiritus foenicul. durch Deſtillation erhalten werden, wo demnach in dieſen 2 Pfund Weingeiſt alles Öl des Fenchels aufgelöſt iſt. Von dieſem Spir. foenicul. wird nun 1 Unze zu 40 Unzen deſtillirtem Waſſer in einem Glaſe geſetzt, das Ganze gut durcheinander geſchüttelt und hierauf als officinelles Aqu. foenicul. aufbewahrt. Ein auf dieſe Weiſe bereitetes Fenchelwaſſer enthält alles Öl aufgelöſt, was bei der gewöhnlichen Art zurückbleibt, und es kann berechnet werden, wie viel Öl jede Unze Waſſer enthält. Auf dieſe Art können aus mehreren ſowohl friſchen, als trocknen Pflanzentheilen, z. B. Meliſſen, Pfeffermünze, Holler ꝛc. die ätheriſch geiſtigen Flüſſigkeiten gewonnen werden, ſo daß man nicht nöthig hat, große Quantitäten ſolcher Waſſer zu deſtilliren oder vorräthig zu halten. Mit dem Zimmtwaſſer geht dieſes Verfahren wegen der Schwere des Öls freilich nicht an; wo man aber das Öl ſelbſt macht, kann man dieſes gleich bei der Gewinnung deſſelben in Alkohol auflöſen und die Kräfte davon beſtimmen. Die Methode, das Öl mit Zucker abzureiben, und dieſen dann in Waſſer aufzulöſen, oder das Öl ſelbſt in Alkohol aufzulöſen, und dieſe Auflöſung nachher mit dem Waſſer zu vermiſchen und ſo die deſtillirten Waſſer zu bereiten, iſt nicht zu empfehlen, da durch die Deſtillation ein weit angenehmer riechendes Produkt erzeugt wird.

Aqua amygdalarum amarum. Bittermandelwaſſer.

Die Darſtellung des Bittermandelwaſſers geſchieht nach den Vorſchriften der preuß. und bairiſch. Pharmacopoe auf die Weiſe, daß man 6 Theile zerſtoßene bittere Mandeln mit 10 bis 18 Theilen Brunnenwaſſer zu einer Emulſion zerreibt, derſelben 1 Theil Alkohol zuſetzt und das Gemenge 12 Stunden hindurch ſtehen läßt. Dann wird es in eine Deſtillirblaſe geſchüttet, und nach ſorgfältiger Verſchließung der Fugen 6 Th. davon in die angefügte Vorlage behutſam abdeſtillirt. Das Deſtillat muß in gut verſchloſſenen Gefäßen an einem dunklen und kühlen Ort aufbewahrt werden. Eine ſehr zweckmäßige Vorſchrift zur Bereitung dieſes Präparats hat Büchner (Buch. Rep. 15. B. S. 446) beſchrieben. Nach derſelben wird zuerſt von 4 Pf. ausgeſuchten und geſunden bittern Mandeln das fette Öl kalt ausgepreßt, dann die ausgepreßten Mandeln zerſtoßen, und nach Zurechnung des erhaltenen Öls der etwannige Verluſt bemerkt. Die zerſtoßenen Mandeln werden nun gleichförmig mit

16 Pfund Waſſer angerührt und über Nacht ſtehen gelaſſen, damit die Flüſſigkeit Zeit erhält, recht auflöſend auf die Mandelſubſtanz einzuwirken. Man bringt nun das Ganze in die Blaſe und den Inhalt derſelben möglichſt ſchnell zum Kochen. So wie letzteres eintritt, muß die Feuerung etwas vermindert, und nun die Deſtillation ſo lange fortgeſetzt werden, als das Deſtillat noch Geruch und Geſchmack beſitzt. Da beim Anfang des Kochens eine ſtarke Gasentwicklung eintritt und die mit den ätheriſch-öligen Theilen beladenen Dämpfe ſich nur bei möglichſt niedrig gehaltener Temperatur ohne Verluſt verdichten laſſen, ſo iſt erſt dann die Vorlage feſt anzulutiren, wenn die ſtürmiſche Gasentbindung nachgelaſſen hat, welches nach 10 bis 12 Minuten erfolgen wird. Das Deſtillat gebe man hierauf in die vorher gereinigte Blaſe zurück und deſtillire davon etwas weniger, als 3 Pfund herüber, dann laſſe man noch ſo viel nachgehen, dieſen 2ten Theil beſonders aufhebend, daß man verſichert ſey, ſo viel Deſtillat im Ganzen zu haben, als das Gewicht der angewandten Mandeln nach Abzug des Verluſts ausmacht. Das erſte Deſtillat bleibt nun 2—3 Tage ruhig ſtehen, dann wird es in ein vorher tarirtes Glas von dem ſich ausgeſchieden habenden Öl abgegoſſen, und letzteres in 4 Unzen Alkohol aufgelöſt. Man ſetzt nun dieſe Auflöſung zu dem erſten Deſtillat und fügt von dem nachgelaufenen Waſſer noch ſo viel hinzu, daß das Ganze dem Gewicht der nach Abzug des gehabten Verluſts angewandten Mandeln entſpricht. Das auf dieſe Weiſe gewonnene Präparat, das Bittermandelwaſſer, enthält alles ätheriſche Öl in gleichförmiger Miſchung, dagegen bei Befolgung der obigen Vorſchrift der zuerſt übergehende Alkohol ſo geſchwächt iſt, daß er das mit überdeſtillirende Öl und das, welches nachfolgt, nicht aufzulöſen vermag, daher auch das Deſtillat von darin ſchwimmenden Öltheilen trübe erſcheint.

Das Bittermandelwaſſer beſitzt einen dem der Blauſäure ähnlichen Geruch, verändert ſich jedoch ſehr leicht und verliert ſelbſt in gut verſchloſſenen Gefäßen an Wirkſamkeit, wobei ſich Flocken ausſcheiden, die bald gelb, bald dunkler, locker und voluminös ſind und einen angenehmen Bittermandelgeruch beſitzen. Das nach Büchners Methode bereitete Bittermandelwaſſer hält ſich nach Winklers Erfahrung länger, wenn man den Alkohol vor der 2ten Deſtillation zuſetzt, und die Einwirkung deſſelben durchs Umſchütteln unterſtützt, als wenn die Auflöſung des ausgeſchiedenen Öls nach der Deſtillation zugeſetzt wird. Es ſcheidet ſich zwar bei der Deſtillation wieder ein nicht unbeträchtlicher Antheil Öl aus; dieſes wird aber durchs Umſchütteln des Deſtillats ſo vollſtändig von der in dem Deſtillat enthaltenen Verbindung aufgenommen, daß ſich keine Spur davon mehr wahrnehmen läßt oder wieder ausſcheidet. Die chemiſche Conſtitution des Bittermandelwaſſers hat Winkler (ſ. Buch. Repert. Neue Reihe. 2. B. S. 298) genau beſtimmt. Daſſelbe enthält gleich dem Kirſchlorbeerwaſſer ein und dieſelbe Verbindung, und dieſe beſteht aus Cyanbenzoyl und Benzoylwaſſerſtoff (Bittermandelöl). Die in dem Kirſchlorbeerwaſſer enthaltene Verbindung enthält weniger Cyanbenzoyl, als das Bittermandelwaſſer, und außerdem enthält letzteres in dem-

ſelben Verhältniß, als das aus friſchem Kirſchlorbeerwaſſer dargeſtellte, eine bei weitem größere Menge jener Verbindung, als das Kirſchlorbeerwaſſer. Die bei der Deſtillation der bittern Mandeln beim Anfang des Kochens auftretende Gasart iſt entweder reines Cyanbenzoyl, oder geht in ſolches beim Zuſammentreffen mit dem Waſſer über. Es ſcheint, als entwickele ſich in dem Momente der Zerſetzung der Mandelmaſſe eine ſo große Menge dieſer Gasart, daß die anfangs auftretenden Waſſerdämpfe die ganze Menge des Gaſes nicht aufzunehmen vermögen. Wird dieſes Gas in deſtillirtes Waſſer geleitet, ſo erfolgt die Abſorbtion deſſelben ſehr ſchnell. Die Flüſſigkeit kann in Geruch und Geſchmack kaum von einem höchſt concentrirten Bittermandelwaſſer unterſchieden werden, nur iſt der Geſchmack noch ſtärker, faſt ätzend, der Geruch zimmtölähnlich; Silberauflöſung ſcheidet eine beträchtliche Menge Cyanſilber aus und Äther entzieht der mit Kochſalz geſättigten Flüſſigkeit eine Verbindung, welche beim freiwilligen Verdunſten der zuvor filtrirten ätheriſchen Auflöſung in Geſtalt einer gelblichen, an der Luft ſich in ſehr kurzer Zeit rothbraun färbenden, öligen Flüſſigkeit zurückbleibt, und ſich chemiſch genau ſo verhält, wie das von Liebig und Wöhler entdeckte und beſchriebene Cyanbenzoyl (ſ. oben Cyan).

Das Bittermandelöl, ſo wie das Kirſchlorbeeröl, enthält im gewöhnlichen Zuſtande Blauſäure, und letztere befindet ſich dann auch mittelſt des Öls in dem deſtillirten Bittermandel- und Kirſchlorbeerwaſſer aufgelöſt. Winkler (am angef. Ort) nimmt dagegen in den genannten Ölen einen Cyangehalt an, den er durch Silberoxydammoniaknitrat quantitativ zu beſtimmen geſucht hat. Allein da nur wäſſerige Blauſäure oder ein Cyanſalz aus dem Silberſalpeter Cyanſilber abzuſcheiden vermag, ſo muß man annehmen, daß entweder freie Blauſäure vorhanden iſt, oder daß ſich erſt bei Anwendung des Silberoxydammoniaknitrats aus dem Ammoniak und Cyan Cyanammonium erzeugt, von welchem letzterem dann die Reaktion auf das Silberſalz herrührt.

Die Veränderungen, welche das Bittermandelwaſſer erfährt, ſind lediglich durch den Cyan- oder Blauſäuregehalt der darin befindlichen Cyanverbindung bedingt. Durch die theilweiſe Zerſetzung dieſer letztern gehen die verſchiedenen Verbindungen hervor, welche ſich beim längern Aufbewahren des concentrirten Bittermandelwaſſers, ſeltener im Kirſchlorbeerwaſſer zeigen, bald in Geſtalt von pulverigen, flockigen, bald in harzähnlichen Niederſchlägen. Sowohl das Bittermandelwaſſer, als das Kirſchlorbeerwaſſer enthalten, wenn auch von denſelben Mengen, aber zu verſchiedenen Zeiten und in verſchiedenen Gegenden eingeſammelten Material bereitet, bald mehr, bald weniger der wirkſamen Verbindung; beide müſſen daher hinſichtlich der Wirkungsart unzuverläßige Präparate bleiben. Auch fand Geiger (Ann. d. Ph. XIII. 193), daß bei Bereitung des Bittermandelwaſſers ſehr viel auf die Behandlungsart ankommt, ob man bei gleichen Quantitäten ein ſtarkes oder ſchwaches Produkt erhält. Wird die Miſchung aus bittern Mandeln mit Waſſer ſogleich, ohne ſie vorher 12 Stunden ſtehen zu laſſen, deſtillirt, ſo erhält man ein ſchwächeres, fehlerhaftes Präparat. Den Zuſatz von Alkohol findet Geiger

nicht paſſend, indem ein Waſſer ohne Alkohol jedesmal möglichſt geſättigt ſeyn müſſe, wenn es nach anhaltendem Schütteln nur wenig Öl zurückläßt. Das Auspreſſen der Mandeln iſt theils aus ökonomiſchen Rückſichten, theils auch deßwegen zu empfehlen, weil dann die Maſſe weniger leicht überſteigt. Das fette Öl der bittern Mandeln enthält keine Cyanverbindung, und iſt dem aus ſüßen Mandeln gepreßten Öl ganz gleich, nur muß alle Wärme und Feuchtigkeit bei dem Auspreſſen der bittern Mandeln vermieden werden, da ſonſt das ausgepreßte Öl Geruch und Geſchmack annimmt. Durch Sättigen einer geringen Menge des zu prüfenden Bittermandelwaſſers mittelſt Chlornatrium (Kochſalz) und Behandlung dieſer Auflöſung mit Äther, läßt ſich die wirkſame Verbindung darin leicht quantitativ beſtimmen; der Cyangehalt (oder Blauſäuregehalt), welcher ebenfalls bald größer, bald unbeträchtlicher iſt, läßt ſich leicht aus der durch Silberoxydammoniaknitrat abgeſchiedenen Menge Cyanſilber berechnen. Das Silberoxydammoniaknitrat wird erhalten, wenn man nach Duflos Angabe 1 Theil reinen Silberſalpeter in 9 Th. Waſſer auflöſt und dieſe Flüſſigkeit mit 5 Th. Ätzammoniakflüſſigkeit von 0,970 ſp. G. vermiſcht. Man ſetzt zu dem Bittermandelwaſſer abwechſelnd tropfenweiſe Silberoxydammoniaknitrat und reine Salpeterſäure, ſo lange ein Niederſchlag (Cyanſilber) entſteht, ſammelt dieſen auf einem Filter, ſüßt ihn mit Waſſer aus und wiegt ihn nach gehörigem Trocknen. 100 Theile Cyanſilber beſtehen aus 80,380 Silber und 19,629 Cyan. Der Zuſatz der Salpeterſäure bei der erwähnten Probe iſt deshalb nothwendig, weil das Cyanſilber in dem vorhandenen Ammoniak ſich wieder auflöſt und nun erſt durch die Salpeterſäure gefällt wird. Winkler fand einmal in dem Deſtillat von 100 Unzen bitterer Mandeln 496 Gran der das Bittermandelwaſſer conſtituirenden Verbindung, ein andermal aber in derſelben Menge nur 458,25 Gran davon. Nach der Pr. Pharmac. ſoll die Prüfung des Bittermandelwaſſers auf ſeinen Blauſäuregehalt (Cyangehalt) auf die Weiſe geſchehen, daß man demſelben eine Auflöſung des Eiſenvitriols und Ätzkalilauge zuſetzt, ſo lange ein Niederſchlag entſteht, und dieſen dann bis zur Erſcheinung der blauen Farbe mit verdünnter Salzſäure behandelt. Das hier entſtehende Berlinerblau zeigt allerdings die Cyanverbindung ſicher an; allein das Verfahren iſt nicht geeignet, den Cyangehalt quantitativ genau anzugeben. In den bittern Mandeln ſcheint weder das ätheriſche Öl noch das Cyanbenzoyl zu präexiſtiren; denn das aus trocknen, bittern Mandeln durch kaltes Auspreſſen gewonnene Öl iſt völlig geruch- und geſchmacklos; der ausgepreßte Rückſtand aber (die Mandelkleie) entwickelt ſogleich den Geruch nach Blauſäure oder Cyan, wenn er mit Waſſer befeuchtet wird. Durch Behandlung der bittern Mandeln mit Alkohol kann daraus ein eigenthümlicher Stoff (Amygdalin) dargeſtellt werden, der ſich in Waſſer und Alkohol, in Äther aber nicht, auflöſt und aus ſeiner Auflöſung kryſtalliſirt. Das Amygdalin ſcheint die Bildung des ätheriſchen Öls und des Cyans zu bedingen; welche Umänderung daſſelbe aber bei der Deſtillation der Maſſe der bittern Mandeln mit Waſſer erleidet, und ob das Amygdalin überhaupt in den bittern Mandeln als ſolches enthalten iſt, oder

vielmehr als ein durch die Einwirkung des Alkohols hervorgehendes Produkt zu betrachten ſey, läßt ſich gegenwärtig noch nicht entſcheiden.

Das **Kirſchlorbeerwaſſer** (Aqua Lauro-Cerasi) hat mit dem Bittermandelwaſſer gleiche chemiſche Zuſammenſetzung, nur enthält es weniger Cyanbenzoyl als Letzteres. Es wird nach der preuß. Pharmac. auf die Weiſe bereitet, daß 2 Pfund friſche zerſchnittene Kirſchlorbeerblätter mit 3 Unzen Alkohol und 6 Pfund Waſſer in einem Deſtillirapparate übergoſſen und von dem Gemiſch 3 Pfund abdeſtillirt werden. Es iſt gleich dem Bittermandelwaſſer, mit dem es im Geruch und Geſchmack übereinkommt, mit gehöriger Vorſicht aufzubewahren. Die bairiſche Pharmacop. läßt von gleicher Menge Kirſchlorbeerblätter ohne Zuſatz von Alkohol nur 2 Pfunde Waſſer überziehen. Nach dieſer letztern Vorſchrift bereitet, iſt das Deſtillat nicht ganz hell und läßt ein wenig gelben öligen Bodenſatz fallen. Nur die friſchen und im Sommer abgenommenen Blätter des Kirſchlorbeerbaums ſind zur Bereitung des deſtillirten Waſſers zu verwenden, die getrockneten ſind ganz geruchlos und geben ein unwirkſames Deſtillat.

Nach **Winkler** entwickelt ſich bei der Deſtillation des Kirſchlorbeerwaſſers nur anfangs etwas Gas, welches die in dem Deſtillirgefäß befindliche atmoſphäriſche Luft iſt. Eine gasförmige Entbindung des Chlorbenzoyl wurde nicht bemerkt. Die cyanhaltige Verbindung kann daraus auf dieſelbe Weiſe, wie aus dem Bittermandelwaſſer, dargeſtellt werden, mit welcher ſie auch übrigens völlig übereinſtimmt. Aus dem Deſtillat von 100 Unzen friſchen Kirſchlorbeerblättern wurden 289 Gran der darin enthaltenen eigenthümlichen Verbindung dargeſtellt, und dieſe enthielt mit Zurechnung des Cyans des in dem Waſſer befindlichen und darin aufgelöſten, ätheriſchen Kirſchlorbeeröls im Ganzen 16,44 Gran Cyan. Auch aus den Stielen und Abfällen der Kirſchlorbeerblätter läßt ſich ein Deſtillat darſtellen, welches eine ſehr beträchtliche Menge der in dem Kirſchlorbeerwaſſer vorkommenden Verbindung enthält. Die Kirſchlorbeerblätter enthalten übrigens keinen dem Amygdalin ähnlichen Stoff.

Als ein verdünntes Bittermandelwaſſer iſt das **Kirſchwaſſer** (Aqua Cerasorum) anzuſehen. Die pr. Pharm. läßt es aus den getrockneten ſauren Kirſchen darſtellen, von denen 3 Pfund mit den Kernen zerſtoßen und darüber 24 Pfund Waſſer abdeſtillirt werden ſollen. Dagegen die Vorſchrift der bair. Pharm. ein viel ſtärkeres Produkt verlangt; indem ſie über 1 Theil mit den Kernen geſtoßene Schwarzkirſchen nur 2 Theile Waſſer abzuziehen verordnet. Das Kirſchwaſſer iſt klar und von ſtarkem Geruch der Kirſchkerne. Es enthält ebenfalls Cyan in Verbindung mit einem ätheriſchen Öl und darf nicht lange vorräthig ſeyn, weil es in kurzer Zeit ſchleimig und unwirkſam wird. Man bereitet das Kirſchwaſſer auch wohl aus bitteren Mandeln und bedient ſich des von Trommsdorf angegebenen Verhältniſſes, nemlich auf 1 Pfund Mandeln 12 Quart Waſſer. Ein etwas ſtärkeres Präparat, als das Kirſchwaſſer, iſt das unter dem Namen Aqua Cerasorum amygdalata aufgeführte **mandelhaltige Kirſchwaſſer**. Zu ſeiner Darſtellung werden von

einem Gemenge aus gleichen Theilen getrockneter und mit den Kernen zerſtoßener ſaurer Kirſchen und zerſtoßener bitterer Mandeln 24 Theile Waſſer abgezogen.

Das Pomeranzenblüthwaſſer (Aqua florum Aurantii s. Naphae) wird von vorzüglicher Güte als ſogenanntes 3faches Orangenblüthwaſſer aus Frankreich eingeführt, welches zum Gebrauch mit 2 Th. deſtillirten Waſſers vermiſcht werden muß. Der Geruch und Geſchmack deſſelben iſt ausnehmend lieblich und übertrifft gewöhnlich in dieſer Hinſicht das ſelbſt bereitete Orangenblüthwaſſer. Will man es ſelbſt bereiten, ſo ziehe man über einen Theil friſcher Pomeranzenblüthen 5 Theile Waſſer ab. Muß man ſich der mit Salz eingemachten Pomeranzenblüthen bedienen, ſo ſind, um 10 Pfund Deſtillat zu gewinnen, ſtatt 2 Pfund 3 Pfund derſelben zu nehmen. Einige Vorſchriften laſſen noch 1 Theil kohlenſaures Kali vor der Deſtillation in die Blaſe ſchütten. Das Orangeblüthenwaſſer wird leicht ſchleimig, daher bei deſſen Bereitung die Methode, die Blüthen nur von den heißen Waſſerdämpfen durchdringen zu laſſen, ſehr zu empfehlen iſt. Man kann auch auf die Blüthen ſogleich ſiedendes Waſſer gießen, da dann das abdeſtillirte Waſſer angenehmer, haltbarer und vollkommen durchſichtig iſt. Der Geruch des Pomeranzenwaſſers wird am vorzüglichſten, wenn es einige Zeit im Keller geſtanden hat.

Die Orangeblüthen enthalten ein röthlichgelbes ätheriſches wohlriechendes Öl (Neroliöl), von dem aber 600 Pfund friſcher Blumen kaum 1 Unze geben. Der Geruch dieſes Öls iſt aber von dem des Pomeranzenblüthenwaſſers ſehr verſchieden, und wenn man Orangeblüthenwaſſer zu wiederholten Malen mit gewaſchenem Äther ſchüttelt, ſo entzieht dieſer dem Waſſer ſeinen Geruch und nimmt ganz den angenehmen Geruch des Orangeblüthenwaſſers an. Dieſer (vom W. abgeſonderte) Äther läßt bei freiwilliger Verdunſtung ein ätheriſches Öl zurück, das den Geruch von Orangeblüthen und nicht von Orangeblüthöl (néroli) hat. Durch bloße Auflöſung dieſes Öls läßt ſich ein aromatiſches Waſſer darſtellen, das dem ächten Orangeblüthenwaſſer völlig gleich kommt. Die Orangeblüthen enthalten demnach 2 riechende Öle, deren eins von angenehmerem Geruch und durch Salpeterſäure ſich röthend im Orangeblüthenwaſſer zurückbleibt, während das andere, das Orangeblüthöl, welches durch Salpeterſäure keine Röthung erleidet, ſich auf deſſen Oberfläche abſcheidet. Ein nach Cotterfaus (Jour. d. ch. med. 1830. S. 84) Angabe aus Oleum neroli und Magn. alb. künſtlich bereitetes Orangenblüthenwaſſer unterſcheidet ſich von dem direkt über die Blüthen deſtillirten Waſſer auffallend im Geruch, der bei letzterem weit angenehmer iſt. Das ächte Orangenblüthenwaſſer erhält auf zugetröpfelte Salpeterſäure ſchnell eine ſchöne hellrothe Farbe, die bei minder reichem Gehalt an Aroma blaß roſenroth ausfällt, bei dem mit Orangeblüthenöl dargeſtellten aber gar nicht erſcheint. Das aus Frankreich eingeführte Pomeranzenblüthwaſſer iſt öfters etwas kupfer- auch bleihaltig, da die Verſendung in ſchlecht verzinnten kupfernen Gefäßen geſchieht. Das Waſſer reagirt gleich bei der Bereitung ſchwach ſauer und

ſäuert ſich mit der Zeit durch Bildung von Eſſigſäure immer mehr, ſo daß die entſtandene Säure das Kupfer an den frei liegenden Stellen und die Verzinnung ſelbſt allmählig auflöſt. Das verdünnte Orangeblüthenwaſſer wird viel ſchneller geruchlos und ſchleimig, als das unverdünnte; um dieſem möglichſt vorzubeugen, darf man es nicht filtriren, ſondern bloß durch Abſetzenlaſſen reinigen.

Aqua chamom. Aqua Meliss. Aqu. Rosar. und Aqu. Sambuci haben vorzüglich eine große Neigung, bald nach der Deſtillation ganz ſchleimig zu werden und zu verderben. Dieſe Waſſer ſind vorzüglich vorſichtig zu deſtilliren, und es iſt am beſten, die Vegetabilien nicht in unmittelbare Berührung mit dem Waſſer zu bringen. Man kann den Pflanzenſtoff in einen weiten packleinenen Sack füllen, welcher ſo weit iſt, daß er vollgeſtopft gerade den Hals der Blaſe ausfüllt. Der Sack iſt dann mittelſt Bindfaden ſo zu befeſtigen, daß er halb im Helme und halb in der Blaſe ſteckt, wo dann das deſt. Waſſer ſchleimfrei deſtillirt. Auch wird ein ſchleimfreies Deſtillat gewonnen, wenn man die Blumen, z. B. Holler, einige Tage vor der Deſtillation mit milchwarmem Waſſer in einem Topfe anbrüht, in einer Temperatur von 14° R. ſtehen läßt und, ſobald die Gährung eintritt, das Gemeng auf die Blaſe bringt. Das Roſenwaſſer wird öfterer aus den eingeſalzenen als aus den friſchen Roſen deſtillirt. Das aus den Blumenblättern ſammt den Kelchen deſt. riecht angenehmer, als das bloß aus den Blumenblättern deſtillirte. Es wird leicht ſauer und nimmt dann unter Erzeugung einer häutigen, ſchleimigen, ſchwärzlichen Subſtanz einen widrigen Geruch nach Schwefelwaſſerſtoffgas an, wobei jedoch das ätheriſche Öl, welchem das Waſſer ſeinen lieblichen Geruch verdankt, noch keinesweges zerſtört iſt. Ein ſolches verdorbenes W. wird durch Ausſtellen an die Luft oder, wenn man es mit etwas Eiſenfeile in Berührung ſtellt, wieder brauchbar. Das Hollunderwaſſer enthält außer einem ätheriſchen Öl wenig Schwefel und etwas freies Ammoniak aufgelöſt. Der Schwefel wird erkannt durch die Reaktion des mit Bleizucker getränkten Papiers, das, in die Deſtillirblaſe aufgehängt, eine ſchwarzbraune Farbe annimmt. Aqua Hyssopi und Aqua Tiliae enthalten friſch deſtillirt freies Ammoniak; das Aroma des letztern entweicht ſehr ſchnell aus dem Waſſer, und dieſes bleibt geruchlos zurück. Das friſche bereitete Zimmtwaſſer iſt etwas milchig und ſcheidet mit der Zeit etwas ſchweres, zu Boden ſinkendes Öl aus. Auf Koſten des Zimmtöls bildet ſich in dem Zimmtwaſſer allmählig Benzoeſäure, das Waſſer reagirt ſauer, und der Zimmtgeruch iſt vermindert. Durch dieſen Gehalt an Benzoeſäure bringt dann das Zimmtwaſſer mit manchen Salzauflöſungen Zerſetzungen hervor, wie dieß z. B. mit dem Queckſilberſublimat geſchieht, wo benzoeſaures Queckſilberoxyd zu Boden fällt.

Aqua Cochleariae hat einen ſcharfen Geruch und Geſchmack, von dem flüchtigen ſcharfen und ſchweren Öl des Löffelkrauts herrührend; auf der Haut bewirkt es Röthe und Entzündung. Es iſt ſehr dem Verderben aus-

geſetzt und wird meiſtens durch das über Meerrettig abdeſtillirte Waſſer erſetzt.

Aqua Rubi Idaci deſtillirt man immer am beſten aus dem eingeſalzenen Kuchen, dem man etwas kohlenſaures Kali zuſetzen kann.

Aqua Valerianae. In dieſem Waſſer iſt eine eigenthümliche, an das ätheriſche Baldrianöl gebundene Säure enthalten, die Trommsdorf (d. N. Jour. XXVI. St. 1. S. 1—40) unterſucht und beſchrieben hat. Sie wird im iſolirten Zuſtande gewonnen, wenn man das ätheriſche Baldrianöl mit kohlenſaurer Bittererde und Waſſer ſchüttelt, dann über dieſes Gemenge Waſſer abdeſtillirt, wo ein nun nicht mehr ſauer reagirendes Öl übergeht und nun aus dem Talkerderückſtand mit einer der angewandten Talkerde entſprechenden Menge Schwefelſäure die Baldrianſäure durch Deſtillation abſcheidet. Ein anderer Theil dieſer Säure kann aus dem ſehr ſauer reagirenden Waſſer, von welchem das Öl abgenommen worden, erhalten werden. Man bindet die darin enthaltene Säure an Natrum und zerſetzt die durchs Verdunſten concentrirte Auflöſung des baldrianſauren Natrums ebenfalls durch verdünnte Schwefelſäure. Die Baldrianſäure, möglichſt vom Waſſer befreit, ſtellt eine farbloſe, dünne ölige Flüſſigkeit dar, die einen eigenthümlichen, dem der Baldrianwurzel und des ätheriſchen Baldrianöls zwar ſehr ähnlichen, doch auch wieder davon verſchiedenen, faſt unangenehmen Geruch beſitzt, der ſich weder durch wiederholtes Abziehen über Kohle, noch auf andere Weiſe entfernen läßt, auch bei Verbindung der Säure mit einer Baſis ſich nur mindert, aber nie ganz verſchwindet und nach Wiederabſcheidung der Säure in voller Stärke wieder hervortritt. Ihr Geſchmack iſt ſcharf, ſauer, ſehr widrig, auf der Zunge lange anhaltend, minder ſcharf jedoch bei der in Waſſer gelöſten Säure, welche auf der Zunge eine ſüße Empfindung, wie eine zuckrige Flüſſigkeit, hinterläßt. Sie röthet Lakmus ſtark; die blaue Farbe des Papiers kommt aber durch Liegenlaſſen an einem warmen Ort allmählig wieder. Auf Papier macht ſie ölartige, beim Erwärmen wieder verſchwindende Flocken; ſie iſt erwärmt entzündbar und verbrennt mit intenſiver rauchender Flamme ohne Zurücklaſſung von Rückſtand. Mit den Baſen, ſelbſt der Talkerde, bildet ſie Salze, die einen ſüßen Geſchmack, der bisweilen ſtechend ausfällt, beſitzen; aus ihren concentrirten Auflöſungen wird durch die meiſten Säuren die Baldrianſäure ſogleich ausgeſchieden. Trommsdorf nennt diejenige Säure, die noch nicht ganz waſſerfrei iſt und bei der Ausſcheidung aus der concentrirten Auflöſung der baldrianſauren Salze bei Zuſatz einer ſtärkern Säure gleich einem Öl oben aufſchwimmt, ölige Baldrianſäure.

Die mit Waſſer und einem Zuſatz von Alkohol über gewiſſe Pflanzenſtoffe abgezogenen Waſſer werden mit dem Namen der geiſtigen Waſſer (Aquae destillatae vinosae) bezeichnet. Sie müſſen klar und helle ſeyn und den eigenthümlichen Geruch und Geſchmack der dazu gebrauchten vegetabiliſchen Subſtanzen und des zugeſetzten Alkohols haben. Sie enthalten vermöge

des Alkohols mehr ätheriſches Öl aufgelöſt, als die mit bloßem Waſſer bereiteten, daher ihr Geruch und Geſchmack ſtärker als bei dieſen ſeyn muß. Es gehören hieher das Aqua aromatica s. embryonum, Aqua Cinnamomi vinosa, Aqua menthae piperitae vinosa, Aqua vulneraria vinosa.

Argentum. Silber.

Das Silber (der Mond Luna, Diana der alten Chemiker) iſt ſchon ſeit den älteſten Zeiten bekannt. Es findet ſich gediegen und theils ziemlich rein, theils in Verbindung mit andern Metallen, z. B. Gold, Kupfer, Arſenik, Antimon ꝛc. Die Pacos in Peru ſind Eiſenocher, in welche gediegenes Silber eingewachſen iſt. Hieher gehört auch das natürliche Silberamalgam und das Spießglanzſilber. Mit Chlor verbunden kommt es als Hornerz vor. Am häufigſten wird aber das Silber in Verbindung mit Schwefel vorgefunden, entweder mit dieſem allein, oder in Vereinigung mit andern Schwefelmetallen. Das am häufigſten vorkommende Silbererz iſt Schwefelblei (Bleiglanz), welches eingemengtes Schwefelſilber enthält. Die Quantität des Silbers geht ſelten über 16 Loth auf den Centner, und der gewöhnliche Gehalt iſt zwiſchen 2 und 6 Loth. Die verſchiedenen Erze werden auch verſchiedentlich auf Silber bearbeitet. Der Bleiglanz wird zerpocht und das leichtere Steinpulver vom ſchweren Bleierz abgeſpühlt, letzteres nach dem Trocknen in eignen Öfen geröſtet, um den Schwefel zu verjagen, und dann die geröſtete Maſſe mit Kohlen niedergeſchmolzen. Am Boden des Ofens ſammelt ſich ſilberhaltiges Blei. Reichere Erze werden mit Blei in Tiegeln zuſammengeſchmolzen. Das ſilberhaltige Blei wird nun durch das Treiben, Silberbrennen oder Abtreiben gereinigt, welches im Kleinen im Probierofen unter der Muffel, in den Kapellen geſchieht, welches keine halbkugelförmig ausgehölte Gefäße von ausgelaugter Holzaſche ſind. Im Großen geſchieht es auf dem ſogenannten Treibheerde, in einem beſonders dazu erbauten Treibofen, der ebenfalls aus Holzaſche verfertigt iſt, und die Form einer großen flachen Schüſſel hat. Wenn das abzutreibende Silber nicht die zureichende Menge Blei beſitzt, ſo wird ihm noch die nöthige Menge beigefügt. Das abzutreibende Silber bringt man nun zum Fluß, wobei ſich das Blei nebſt den andern vorhandenen unedlen Metallen oxydirt und ein erſt unreineres ſtrengflüſſigeres Oxyd bildet, das mehrmals abgezogen werden muß, dann immer reineres leichtflüſſigeres, welches die Glätte iſt, von der ſich ein Theil in den Heerd einzieht, der größte Theil aber durch einen am Rand des Heerdes angebrachten Einſchnitt in eine Vertiefung abfließt. Wenn die Arbeit gut geleitet worden iſt, ſo bleibt das Silber zurück, welches aber noch nicht vollkommen rein iſt und daher nochmals in einem ähnlichen, nur kleineren Ofen bei ſtärkerer Hitze wegen Schwerflüſſigkeit des Silbers umgeſchmolzen werden muß. Am Ende des Proceſſes nimmt die ſchmelzende Maſſe an der Oberfläche die Farbe des Regenbogens an, die von der jetzt nur noch dünnen glaſigen Bleihaut herrührt, welcher dieſe Farben ebenſo, wie vielen ande-

ren dünnen Materien, gewöhnlich ſind. Indem aber, daß auch dieſe von dem Heerd eingeſogen werden, erſcheint plötzlich das glänzende Silber (der Silberblick), ein Zeichen, daß jetzt alles Blei verbrannt und das reine Silber allein übrig iſt. Nach dieſem Verfahren wird ſehr häufig das im Handel vorkommende unreine Silber, nachdem man es vorher mit Blei verſetzt hat, gereinigt. Dieſe Arbeit gründet ſich darauf, daß die edlen Metalle im Feuer unverändert bleiben, während die unedlen ſich oxydiren. Das Blei, welches im Feuer ſich ſo leicht verglaſen läßt, befördert auch zugleich die Oxydation der anderen unedlen Metalle, die es verſchlackt und die ſo leichter von dem Silber getrennt werden können, als es ohne Beihülfe des Bleies geſchehen würde. Die Oxydation des Bleies in der ſchmelzenden Maſſe wird nun auch noch dadurch erleichtert, daß man durch Blaſebälge beſtändig Luft auf dieſelbe leitet. Man kann ſich auch zum Abtreiben des Silbers ſtatt des Bleies des Wismuths bedienen, von dem nur halb ſo viel als vom Blei zu dieſer Arbeit, die dann auch in der Hälfte der Zeit zu vollenden iſt, erfordert wird. Blei mit dem Doppelten ſeines Gewichts Wismuth verſetzt treibt 12löthiges Silber vollkommener ab, als Blei und Wismuth für ſich vermögen (Kaſtner N. Archiv V. 162.).

Um das Silber aus Erzen zu ziehen, welche Eiſen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Arſenik, aber wenig oder gar kein Blei enthalten, bedient man ſich jetzt eines andern Proceſſes, nehmlich der Amalgamation. Die Erze von verſchiedenem Gehalt werden ſo zuſammen gemiſcht, daß das Ganze faſt einen Gehalt von 8 Loth Silber auf den Centner enthält; iſt das Erz ohne Schwefelkies, ſo wird er abſichtlich zugeſetzt. Das Ganze iſt ſehr fein zu pulvern und mit Zuſatz von 8—9 Procent Kochſalz unter ſtetem Umrühren in einem Reverberierofen zu röſten. Die ſich hiebei aus dem Schwefel und dem Sauerſtoffe der Luft bildende Schwefelſäure zerſetzt das Kochſalz, deſſen Säure theils mit Eiſen als Chloreiſen entweicht, theils ſich mit dem Silber zu Chlorſilber verbindet, während der Waſſerſtoff der Säure gasförmig davon geht. Die geröſtete und wieder fein gemahlene Maſſe wird nun mit Waſſer zu einem dünnen Brei angerührt, dieſem hierauf metalliſches Eiſen in Stücken und Queckſilber zugeſetzt, und das Ganze in Tonnen, welche durch ein Waſſerrad um ihre Axen gedreht werden können, in lang anhaltende Bewegung geſetzt. Während des Umſchüttelns wird das Chlorſilber vom Eiſen zerſetzt, und das abgeſchiedene Silber bildet mit dem Queckſilber ein Amalgam von flüſſiger Beſchaffenheit. Man läßt dieſes von der erdigen Breimaſſe ab, preßt es durch ein dünnes Fell, worin eine feſte Verbindung von Queckſilber und Silber zurückbleibt, die durch eine abſteigende Deſtillation in eigenen Anſtalten zerſetzt wird. Das deſtillirende Queckſilber ſammelt ſich in einer mit Waſſer gefüllten Vorlage, und das zurückbleibende Silber muß, wenn es noch Kupfer enthält, mit Blei abgetrieben, oder auf andere Weiſe gereinigt werden.

Zum pharmaceutiſchen Gebrauch iſt das Silber noch weiter zu reinigen, indem alles im Handel vorkommende Silber nicht chemiſch rein genannt werden kann. Man löſe das Silber (ausgeprägte Silbermünzen) in einem Glas-

kolben unter Mitwirkung von gelinder Wärme in mäßig ſtarker reiner Salpeterſäure (von 1,20 bis 1,25 ſp. G.) auf, verdünne die Auflöſung mit der 6- bis 8fachen Menge deſtill. Waſſers, filtrire oder gieße dieſelbe klar ab und vermiſche ſie hierauf unter fleißigem Umrühren mit einer filtrirten warmen Auflöſung von Kochſalz in Waſſer ſo lange, als noch ein weißer Niederſchlag erfolgt. Dieſer Niederſchlag iſt Chlorſilber; die überſtehende Flüſſigkeit enthält ſalpeterſ. Natrum, und die bei der Auflöſung des Silbers gebildeten Salze derjenigen Metalle, welche mit dem Silber verbunden waren. Man trenne dieſelbe von dem Niederſchlage, waſche dieſen ſorgfältig mit heißem Waſſer aus und trockne ihn. Die Auflöſung des Silbers und der gewöhnlich mit demſelben verbundenen Metalle erfolgt in der Salpeterſäure ſehr leicht unter Entbindung von Salpetergas, das rothe Dämpfe erzeugt. Bisweilen ſcheiden ſich auch binnen der Auflöſung ſchwarze Flocken ab, die aus Gold beſtehen und beſonders zu ſammeln ſind. Beim Zuſatz der Kochſalzauflöſung zu der unreinen Silberauflöſung erfolgt eine Zerſetzung beider Salze in der Art, daß der Sauerſtoff und die Säure des Silberſalzes das Silber verlaſſen und ſich mit dem Natrium des Kochſalzes zu ſalpeterſaurem Natrum vereinigen, während gleichzeitig das Chlor mit dem Silber in Verbindung tritt, und als eine im Waſſer unlösliche Verbindung zu Boden fällt. Um nun das Silber aus dem Chlorſilber darzuſtellen, hat Mohr (Ann. d. Ph. 1832. III. S. 331) folgende Methoden empfohlen: 1.) Das trockne Hornſilber (Chlorſilber) wird mit $\frac{2}{3}$ trocknem kohlenſaurem Natrum innig gemengt, das Gemenge in ein Arzneiglas, oder in eine ſteinerne Kruke gegeben, und dieſe in einen heſſiſchen Tiegel mit Sand eingeſetzt. Durch eine allmählig bis nahe an die Glühhitze erhöhte Temperatur erfolgt die Zerſetzung des Salzgemengs in metalliſches Silber und Chlornatrium (Kochſalz), indem das Chlor des Hornſilbers an das Natrium des kohlenſauren Salzes tritt, das Silber ausgeſchieden, die Kohlenſäure, ſo wie der Sauerſtoff des Natrums aber gasförmig entbunden werden. War die Hitze nicht zu gering, ſo iſt die Zerſetzung vollſtändig erfolgt. Die geglühte und zuſammengebackene Maſſe iſt hierauf mit Waſſer auszukochen, dem gegen Ende einige Tropfen Salzſäure zuzuſetzen ſind, wobei ſich das Silber als ein feines Pulver, das ſich ohne Rückſtand in Salpeterſäure auflöſt, ausſcheidet; bleibt dabei ein Rückſtand, ſo iſt noch unzerſetztes Hornſilber damit vermengt, und folglich die Hitze zu ſchwach gegeben worden. Verluſt findet hiebei nicht ſtatt. 2.) Das trocken zur zuſammenhängenden Maſſe vereinigte Hornſilber wird, ohne es zu zerbröckeln, oder noch beſſer mit dem Trichter und Filtrum, worauf es ſich befindet, unter Waſſer zerſetzt, und eine Stange Stabeiſen, ein ſtarker eiſerner Nagel, oder noch beſſer ein Stück Zink damit in Berührung geſetzt. Die Zerſetzung fängt am Berührungspunkte an, ſchnell durch die ganze Maſſe fortſchreitend, die dabei in eine zähe, nachgiebige, weißgraue Maſſe übergeht, die nicht mehr die abfärbende Beſchaffenheit beſitzt. Die Zerſetzung geht an einem mäßig warmen Orte und bei Zuſatz einiger Tropfen Salzſäure, der jedoch beim Zink nicht nöthig iſt, raſcher von Statten. Nach der ſehr deutlich erkennbaren Beendigung der Wirkung wird der Silberkuchen mit Waſſer,

dem gegen Ende zur Auflöſung von Eiſenoxyd etwas Salzſäure zugeſetzt wird, gut ausgewaſchen und nach Erforderniß in einem kleinen heſſiſchen Tiegel mit etwas Borax zuſammengeſchmolzen. 3.) Trocknes Hornſilber wird mit ⅓ ſeines Gewichts gepulvertem Colophonium innig gemengt und in einem Tiegel, der davon beinahe voll wird, eingeſetzt. Man gibt nun Feuer, ſo daß das Colophonium abbrennt. Am Aufhören der, von entweichender Salzſäure (die aus dem Chlor des Silbers und dem Waſſerſtoff des Colophoniums ſich erzeugt) herrührenden, grünlichblauen Flamme, läßt ſich das Ende der Zerſetzung erkennen, worauf man, wenn das Colophonium gänzlich abgebrannt iſt, das Feuer bis zum Schmelzen des Silbers verſtärkt. Gegen Ende ſetzt man etwas Borax zu und gibt einige leichte Schläge an den Tiegel, um die Vereinigung der Silberkörner zu befördern. Das Silber findet ſich zum Regulus gefloſſen; Kohle und Tiegelwände ſind ganz frei davon. Eine der beſten Methoden, größere Mengen Chlorſilber zu reduziren, iſt die, welche ſchon von Gehlen (Journ. f. Chemie u. Phyſ. 1. B. S. 512. in der Anmerk.) empfohlen und jetzt von Gay-Luſſac in der Münze zu Paris angewendet wird. Nach dieſer werden 5 Theile trocknes Chlorſilber mit 1 Theil friſch gebranntem Kalk zuſammengerieben und geſchmolzen. Das entſtehende Chlorcalcium ſchmilzt ſehr leicht, und fließt ſodann ohne aufzuſchäumen, ſo daß kein Silberkörnchen in der Maſſe oder an dem Tiegel hängen bleibt.

Früher bediente man ſich gewöhnlich des kohlenſauren Kalis zur Reduktion des Hornſilbers; man mengte von beiden gut ausgetrockneten Salzen gleiche Gewichtstheile untereinander, ſchüttete das Gemenge in ein gewöhnliches Arzneiglas, ſetzte daſſelbe in einen Schmelztiegel, der ſo groß iſt, daß das Glas nicht über den dritten Theil ſeiner Länge hervorragte, und deſſen Boden mit getrocknetem kohlenſ. Kali bedeckt war. Der Tiegel wurde nach und nach erwärmt, bis das Glas glühte, dann ſo ſtarkes Schmelzfeuer gegeben, daß das Silber mit ſammt dem Glaſe zum Fluß kam. Glühte der Tiegel nicht mehr hell, ſo wurde er in kaltes Waſſer getaucht, und die riſſige Glasſchlacke von dem Silber abgeſondert, das ſich in ein Stück zuſammengefloſſen auf dem Boden des Tiegels fand.

Man kann das Silber vom Kupfer auch auf die Weiſe befreien, daß man zum Oxydiren und Auflöſen des Silbers ſtatt der Salpeterſäure concentr. Schwefelſäure anwendet. Man erhitzt das legirte und in kleine Stückchen zerſchnittene Silber mit 2 bis 3 Theilen Vitriolöl, welches mit der Hälfte Waſſer verdünnt iſt, oder mit Ätherrückſtand, in einem Glaskolben oder geräumigen Schmelztiegel unter öfterem Bewegen, bis alles Metall aufgelöſt iſt. Die Salzmaſſe iſt hierauf mit 6—8 Theilen Waſſer zu verdünnen und mit einem Stück metalliſchen Kupfers in Berührung zu ſetzen, oder in einen blanken kupfernen Keſſel zu gießen und ſo lange zu erhitzen, bis eine herausgenommene kleine Probe der Flüſſigkeit von Kochſalzlöſung nicht mehr niedergeſchlagen wird, worauf man die überſtehende Flüſſigkeit, welche ſchwefelſaures Kupferoxyd aufgelöſt enthält, von dem ausgefällten Silber abgießt, dieſes ſorgfältig mit Waſſer auswäſcht, trocknet und dann mit etwas Salpeter zu einer Maſſe

ſchmilzt. Das metalliſche Kupfer, mit welchem die Silberauflöſung in Berührung kommt, entzieht dieſem den Sauerſtoff und die Säure, wodurch das Silber metalliſch ausgefällt wird und das entſtandene Kupferſalz in der Flüſſigkeit gelöſt bleibt. Letztere liefert nach dem Verdunſten und Kryſtalliſiren reines ſchwefelſaures Kupferoxyd (Kupfervitriol).

Eiſen reduzirt die ſalpeterſaure Silberauflöſung nur bei Gegenwart freier Säure, das ſchwefelſaure Silberoxyd und das Chlorſilber aber auch im neutralen Zuſtande. Wird die ſalpeterſaure Silberauflöſung ſo lange mit deſt. Waſſer verdünnt, bis ein Tropfen reine Schwefelſäure keine Trübung weiter darin hervorbringt, und nun ſo lange eine oxydfreie Auflöſung des Eiſenvitriols hinzugegoſſen, bis kein Niederſchlag ſich mehr zeigt, ſo ſcheidet ſich das Silber rein metalliſch aus. Das Eiſenoxydul entzieht dem Silberoxyd den Sauerſtoff, und das Eiſenoxydulſalz geht in Oxydſalz über, ſo daß jetzt in der über dem ausgeſchiedenen Silberpulver ſtehenden Flüſſigkeit ſchwefelſaures Eiſenoxyd und ſalpeterſaures Eiſenoxyd aufgelöſt enthalten iſt. Die Silberſalpeterlöſung muß deshalb ſehr verdünnt ſeyn, damit kein Silbervitriol entſteht, der ſonſt die Ausſcheidung des Silbers verzögert.

Das Silber iſt unter allen weißen Metallen das weißeſte und nimmt die ſchönſte Politur an; in Anſehung des Glanzes wird es von keinem andern Metall, außer etwa dem polirten Stahl, übertroffen. Es kommt an Dehnbarkeit beinahe dem Golde gleich, wie das zarte Blattſilber und der feine Silberdraht beweiſen. Ein Gran Silber kann ſo fein ausgedehnt werden, daß er eine Schale bedeckt, die eine Unze Waſſer faßt, oder zu einem 400 Fuß langen Faden. Es iſt zwar härter als Gold, wird aber vom Waſſer angegriffen. Dem Kupfer ſteht es jedoch an Härte weit nach; es iſt elaſtiſch und hat, zumal wenn es mit etwas Kupfer verſetzt iſt, einen ſtarken und angenehmen Klang. Das Silber iſt völlig geſchmack- und geruchlos. Sein ſpec. Gew. beträgt im geſchmolzenen Zuſtande 10,474; wenn es gehämmert iſt, dagegen 10,511. Sein Bruch iſt hackig, ſeine Zähigkeit bedeutend. Das Silber iſt zwar ziemlich ſtrengflüſſig, doch minder als das Gold; es kommt bei anfangender Weißglühhitze, die man ungefähr auf 452° R. ſchätzt, in Fluß. Der Glanz des flüſſigen Silbers übertrifft noch den des Silbers im feſten Zuſtande. Wenn es langſam erkaltet, ſo kryſtalliſirt es in 4ſeitigen Pyramiden. Es gehört zu den ſehr feuerbeſtändigen Metallen, ſo daß, nach Kunkels Beobachtung, es Monate lang im Fluſſe erhalten werden kann, ohne bemerkbaren Abgang zu erleiden. Bei einer ſehr hohen Temper., z. B. im Focus des Brennſpiegels, ſo wie in der mit Sauerſtoffgas angefachten Flamme, geräth es aber ins Kochen und verflüchtigt ſich in weißen Dämpfen, die eine darüber gehaltene Goldplatte verſilbern.

Das Silber hat als ein edles Metall nur geringe Anziehung zum Sauerſtoff. Es bleibt bei jeder Temperatur, ſo lange es feſt iſt, unter dem Luftzutritt unverändert. Beim Schmelzen an der Luft oder mit Salpeter nimmt es aber Sauerſtoff auf und läßt ihn beim Erſtarren wieder fahren. Schmilzt man Silber in einem Thontiegel und wirft man nach und nach in kleinen

Antheilen Salpeter darauf, nimmt dann nach einer halben Stunde den Tiegel aus dem Feuer und taucht ihn ſchnell ins Waſſer unter eine mit Waſſer gefüllte Glocke, ſo entwickelt ſich ſchnell mit Heftigkeit Sauerſtoffgas und zwar bis zum 20fachen Volum vom Silber. Das Spritzen des Silbers beim Erſtarren deſſelben rührt von dieſer Sauerſtoffgasentbindung her. Dieſe Sauerſtoff-Abſorption iſt aber, wie Berzelius (Jahresbericht II. B. S. 142) bemerkt, wohl nicht anders anzuſehen, als wie die Löſung von Sauerſtoffgas in Waſſer, welches letztere erſteres ebenfalls wieder fahren läßt, ſobald es erſtarrt.

Die Verbindung des Sauerſtoffs mit dem Silber zu Silberoxyd kann bewerkſtelligt werden, wenn man es durch einen Strom von Sauerſtoff- und Waſſerſtoffgas bis zum Sieden erhitzt, es entzündet ſich und verbrennt dann mit grünlichem Lichte, an das darüber gehaltene Glas ein braunes Pulver (Silberoxyd) abſetzend. Es verbrennt ferner durch einen ſtarken elektriſchen Schlag und, wenn es den Polen der galvaniſchen Säule ausgeſetzt wird, zu Oxyd. Das Waſſer wird von dem Silber aber nicht zerſetzt, dagegen oxydirt es concentrirte Schwefelſäure in der Hitze, Salpeterſäure aber ſchon bei gewöhnlicher Temperatur raſch; es bildet ſich ſchwefelſaures und ſalpeterſaures Silberoxyd. Von den übrigen Säuren greift blos die concentrirte Salzſäure und die bis zu einem gewiſſen Grad concentrirte Phosphorſäure das Silber in der Wärme an. Das reine Silberoxyd läßt ſich durch Fällen einer Löſung des reinen ſalpeterſauren Silberoxyds mit Ätzlauge oder Kalk- oder Barytwaſſer und Auswaſchen des erhaltenen Niederſchlags darſtellen. Wird eine noch kupferhaltige Silberlöſung durch Ätzlauge präcipitirt, ſo iſt ein deutlicher Geruch nach Blauſäure zu bemerken. Das getrocknete Silberoxyd iſt pulverförmig, beſitzt eine graubraune oder bräunlicholivengrüne Farbe, iſt geſchmacklos und in Waſſer in geringer Menge löslich, der Auflöſung alkaliſche Eigenſchaften ertheilend. Es gibt im Sonnenlicht Sauerſtoffgas aus und wird ſchwarz; in hoher Temper. zerfällt es aber ganz in Sauerſtoffgas und metalliſches Silber. Es beſteht aus 1 At. Silber und 1 At. Sauerſtoff.

Mit Säuren bildet das Silberoxyd die Silberſalze. Dieſe ſind meiſt farblos, wenn die Säure nicht gefärbt iſt; ſie werden aber am Lichte ſehr bald grau und allmählig immer dunkelfarbiger, endlich dunkelviolett, ſo daß ſie im derben Zuſtande ſchwarz ausſehen. In Waſſer ſind ſie zum Theil löslich, zum Theil ſchwer- oder unlöslich. Die löslichen haben einen herben, widerlich metalliſchen Geſchmack, wirken meiſtens ätzend und giftig. Ammoniak ſchlägt anfangs Silberoxyd daraus nieder, in einem Überſchuß iſt dieſes aber leicht löslich; fixe Alkalien, alkaliſche Erden fällen reines Silberoxyd, kohlenſaure Alkalien weißes kohlenſaures Silberoxyd aus den Silberlöſungen. Eine Auflöſung der kurz vorher geglühten Phosphorſäure bringt in den Löſungen der Silberſalze einen weißen Niederſchlag hervor, eben ſo verhalten ſich auch die Auflöſungen der vorher geglühten phosphorſauren Salze. Hat aber die Phosphorſäure eine längere Zeit geſtanden, oder iſt ſie auf dem naſſen Wege dargeſtellt worden, ſo bringt ſie in den Silberſalzlöſungen gar keine Fällung hervor; ihre Salze aber ſchlagen ſie gelb nieder (ſ. **Acidum phosphoric.**)

Schwefelwaſſerſtoffſäure und ſchwefelwaſſerſtoffſaures Ammoniak ſcheiden aus den Silberlöſungen ſchwarzes Schwefelſilber aus.

Durch letzteres Reagens wird noch $\frac{1}{128000}$ Silberoxyd mit ſchwach brauner Farbe angezeigt. Salzſäure und Chlorſalze (ſalzſaure Salze) fällen ſie weiß, käſig; es entſteht noch bei $\frac{1}{312000}$ Oxyd eine nach 10 Minuten bemerkbare Opaliſirung. Schwefelſaures Eiſenoxydul iſt ebenfalls ein ſehr empfindliches Reagens auf dieſe Salze; es bringt noch bei $\frac{1}{128000}$ Oxyd nach kurzer Zeit eine leichte Trübung von ſich ausſcheidendem metalliſchem Silber hervor. Blauſäure, Cyankalium und Cyaneiſenkalium fällen ſie weiß; arſenigſaure Alkalien gelb, die Auflöſung der arſenigen Säure aber weiß. Von Gallustinktur werden ſie gelbbraun präcipitirt, von vielen Metallen aber, z. B. Kupfer, Queckſilber ꝛc. und andern desoxydirenden Subſtanzen, als Phosphor, Kohle, Ameiſenſäure, Pflanzenextracte, Äther, ätheriſchen Ölen, von letzteren unter Lichteinfluß, metalliſch niedergeſchlagen. Die Verwandtſchaft des Silberoxyds zu den Säuren iſt größer, als die des Kupfer- und Zinkoxyds. Silberoxyd und Ammoniak verbinden ſich leicht; es entſtehen aus beiden Subſtanzen leicht zerſetzbare, zum Theil gefährlich verpuffende Verbindungen. Dahin gehört das Berthollet ſche Knallſilber, welches entſteht, wenn man das aus der Silberſalpeterauflöſung mittelſt Kalkwaſſer gefällte und gut ausgewaſchene Silberoxyd mit Ätzammoniakflüſſigkeit ſo lange (12—24 Stunden) am beſten in einem Uhrglaſe kalt in Berührung ſtehen läßt, bis es eine ſchwärzliche Farbe angenommen hat, hierauf das Ammoniak abgießt und das Präparat, ohne es aus dem Glaſe zu nehmen, an der Luft trocknet. Beim Übergießen des Oxyds mit Ätzammoniak entſteht ein Geräuſch, wie beim Löſchen des Kalks mit Waſſer. Nach einer andern Methode (Buch. Rep. XXVIII. B. S. 115) bildet ſich dieſes Produkt, wenn man eine Silberauflöſung mit Salzſäure fällt, das erhaltene Chorſilber möglichſt rein auswäſcht, es dann in Ätzammoniakflüſſigkeit auflöſt und in die Auflöſung kauſtiſches, in Alkohol aufgelöſtes Kali und auch in Stückchen bringt, jedoch nur nach und nach, weil nach jedesmaligem Zuſatz ein lebhaftes Aufbrauſen erfolgt. Die Flüſſigkeit, bald braun werdend, geht zuletzt in Schwarz über. Erfolgt auf Zuſatz von einer neuen Quantität Kali kein Aufwallen mehr, ſo iſt die Operation geendigt. Man verdünnt dann das Ganze mit Waſſer und bringt es auf ein Filtrum, auf welchem das ſchwarze Knallſilber liegen bleibt. Bei dieſer Erzeugung des knallenden Produkts findet eine Waſſerzerſetzung ſtatt; das Oxygen deſſelben verbindet ſich mit dem Silber zu Oxyd, das Hydrogen mit dem Chlor zu Salzſäure und das durch Kali ausgetriebene Ammoniak, in Berührung mit dem Silberoxyd kommend, verbindet ſich damit und liefert das Knallſilber. Daſſelbe kann, ſo lange es noch feucht iſt, ohne alle Gefahr, wenn man möglichſt vorſichtig zu Werke geht, vertheilt werden, und es iſt am beſten, es noch feucht und in kleinen Antheilen auf Stücke Fließpapier zu bringen. Das Knallſilber zerſetzt ſich durch geringe Veranlaſſungen, wie Berührung, Stoß, Reiben, Erwärmen oder Electricität augenblicklich unter heftiger, die Gefäße zerſchmetternder Verpuffung, in metalliſches Silber, in

Waſſer und in frei werdendes Stickgas. Das einmal fertige Präparat verträgt durchaus keine weitere Berührung; ſelbſt ein Tropfen Waſſer, der von einer gewiſſen Höhe darauf fällt, macht es fulminirend; ſelbſt im feuchten Zuſtande, wiewohl hier ſchwieriger, erfolgt dieſelbe Zerſetzung. Es beſteht aus Ammoniak und Silberoxyd. Die Affinität des Waſſerſtoffs im Ammoniak zum Sauerſtoff im Silberoxyd iſt viel größer, als die des Waſſerſtoffs zum Stickſtoff und des Sauerſtoffs zum Silber; geringe Veranlaſſungen bewirken, daß ſich die größere Affinität geltend macht; Waſſer und Stickſtoff nehmen dann durch das bei der Waſſerbildung erzeugte Feuer einen ſehr hohen Grad der Elaſticität an.

Eine kryſtalliſirte Verbindung aus Ammoniak und Silberoxyd ſcheidet ſich aus der von dem Knallſilber bei der erſten Darſtellungsmethode abgegoſſenen Flüſſigkeit und aus jeder andern Auflöſung des Silberoxyds in wäßrigem Ammoniak beim Ausſetzen an die Luft, beſonders beim Erhitzen, ab. Dieſe ſchwarzen, faſt metalliſch glänzenden, undurchſichtigen Kryſtalle verhalten ſich ebenfalls, wie Knallſilber, explodiren aber noch leichter und heftiger als dieſes, und ſchon beim Schütteln der Flüſſigkeit, in welcher ſie ſich bilden, erfolgt die heftigſte Detonation. Die Verſuche mit dieſem fürchterlichen Kunſtprodukte ſind nur mit der größten Vorſicht und nur mit Quantitäten von 1—2 Gran anzuſtellen. Dem verewigten Wiegleb koſtete es beinahe ſeine Augen, und Weſtrumb wurde auf längere Zeit durch den heftigen Knall deſſelben taub.

Die flüſſige Verbindung des Silberoxyds in überſchüſſigem, wäßrigem Ammoniak iſt farblos und ſetzt an der Luft kryſtalliſirtes Knallſilber ab; in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt, ſetzt ſie eine dicke Lage metalliſches Silber ab und enthält jetzt viel Sauerſtoffgas im comprimirten Zuſtande. Ein anderes, minder gefährliches Knallſilber wird erhalten, wenn man die Silberauflöſung mit Sauerkleeſäure oder ſauerkleeſauren Salzen fällt. Das Produkt iſt ſauerkleeſaures Silberoxyd, das nur in der Hitze verpufft.

Brugnatellis oder Howards Knallſilber, welches knallſaures Silberoxyd iſt, wurde ſchon oben beim Cyan, als von der Knallſäure die Rede war, näher beſchrieben.

Die feuerbeſtändigen Alkalien und die alkaliſchen Erden haben weder auf das metalliſche Silber noch auf das Silberoxyd irgend eine Wirkung, nur das ſiedende Barytwaſſer nimmt etwas Silberoxyd auf. Reines Silber wird von Salmiakauflöſungen beim Zutritt der Luft faſt gänzlich aufgelöſt, wobei Chlorſilber in der Salmiakauflöſung aufgelöſt bleibt, daher werden ſilberne Löffel durch ſalmiakhaltige Mixturen angegriffen, zu welcher Einwirkung Kupfer nicht gegenwärtig zu ſeyn braucht. Das Chlorſilber wird durch Waſſer gefällt, durch Abdampfen aber in Kryſtallen erhalten. Heißes Silber zerſetzt Salmiakdämpfe (Vogel J. f. pr. Ch. II. 192). Mit dem Schwefel verbindet ſich das Silber auf trocknem Wege ſehr leicht, und eine Miſchung aus Schwefel und Silber fließt im Feuer bei einer geringern Hitze, als bei der, bei welcher das Silber ſchmilzt. Der durch Hydrothionſ. mit Silberoxydſalzen erhaltene dun-

kelbraune Niederſchlag iſt ebenfalls Schwefelſilber. Silberne Geräthe, die an einem bewohnten Orte aufbewahrt werden, werden allmählig matt und ſchwärzen ſich zuletzt, vermöge ſchwefelhaltiger Ausdünſtungen. Noch ſchneller geſchieht dieß bekanntlich, wenn man ſie direkt ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Ausdünſtungen ausſetzt. Solche Geräthe kann man leicht reinigen durch Ruß und Eſſig, oder noch beſſer mit einer Auflöſung von mineraliſchem Chamäleon, oder auch mit Sauerkleeſäure, Weinſteinrahm oder Alaun in Pulverform mit ein wenig Waſſer. Silber verbindet ſich beim Schmelzen leicht mit Phosphor zu Phosphorſilber. Daſſelbe iſt weißgrau, weich, ſpröde und kryſtalliſirbar. Mit den Metallen bildet das Silber die Silberlegirungen, von denen die mit Kupfer unſer gewöhnliches Arbeitsſilber gibt, das Silber wird nehmlich deshalb mit Kupfer verſetzt, weil dadurch das Silber härter wird und ſich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geſchmeidigkeit zu verlieren. Ein aus kupferhaltigem Silber verfertigter Keſſel iſt, um Salzauflöſungen darin zu behandeln, einem aus reinem Silber verfertigten vorzuziehen, indem er nicht im Mindeſten angegriffen wird. Das Arbeitsſilber hat gemeiniglich eine weniger weiße Farbe, als das reine; durch einen größern Zuſatz von Kupfer wird das Silber röthlich. Die Verſetzung des Silbers mit Kupfer wird nach der Anzahl der Lothe von feinem Silber benennt; ſo heißt das Silber 14löthig, wenn in 16 Loth Arbeitsſilber ſich 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer befinden, 12löthig, wenn es nur 12 Loth Silber in 16 Loth enthält u. ſ. w. 16löthiges Silber zeigt reines Silber an. Zur vorläufigen Prüfung des vorkommenden Silbers bedient man ſich der Probirnadeln und des Probirſteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht und enthalten 16 bis 1löthiges Silber; dieſer iſt eine feine ſchwarze Trappart, die man glatt geſchliffen hat, und die, wenn man darauf metalliſche Striche gemacht, durch Waſchen mit Salpeterſäure davon gereinigt wird. Auf dieſen Stein ſtreicht man mit dem Silber, welches geprüft werden ſoll, ſo daß man einen kleinen metalliſchen Strich bekommt, und neben dieſem macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächſt zu liegen ſcheinen, und ſchließt dann von dem Striche der Probirnadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem zu prüfenden Silber gemacht hatte, am nächſten übereinkommt, auf den Silbergehalt deſſelben. Zur weiteren Prüfung wird nun die Legirung nach der aufgefundenen Löthigkeit mit der erforderlichen Menge Blei zuſammengeſchmolzen und auf der Kapelle abgetrieben. Mit dem Queckſilber geht das Silber ſehr leicht eine Verbindung ein; das Silber wird aber auch aus ſeiner Auflöſung in Salpeterſäure und aus andern Säuren durch das Queckſilber, welches dem Sauerſtoff näher verwandt iſt, als das Silber, metalliſch gefällt. Schüttet man mehr Queckſilber in die Silberauflöſung, als zur Niederſchlagung des Silbers nöthig iſt, ſo bleibt ein Theil des Queckſilbers unaufgelöſt in der Flüſſigkeit, amalgamirt nun das niederfallende metalliſche Silber, und bildet damit bei dem Ruhigſtehen leicht zerbrechliche Kryſtalliſationen oder ſogenannte Vegetationen, die unter dem Namen **Silberbäume** oder **Dianenbäume** bekannt ſind. Man ſtellt dieſe dar, wenn man einen

Theil Silber in ſo viel Salpeterſäure, als nöthig iſt, auflöſt, dann die Auflöſung mit 20 Th. W. verdünnt und in einem cylindriſchen Glaſe über 2 Theilen metalliſchem Queckſilber ruhig ſtehen läßt. Indem die Salpeterſäure nach und nach Queckſilber aufnimmt, läßt ſie auch in demſelben Verhältniß Silber fallen, welches ſich während der Fällung mit einem Theil Queckſilber amalgamirt, an dieſes hängen ſich dann die andern Silbertheilchen an und bilden ſtrauchähnliche Gewächſe. Es kommt hiebei vorzüglich Alles darauf an, daß die angewandten Materialien gehörig rein ſind, daß die Silberauflöſung vollkommen geſättigt und gut mit deſtillirtem Waſſer verdünnt ſey, auch das Ganze ruhig ſtehe und durchaus nicht erſchüttert werde.

Das in die dünnſten Blättchen gebrachte Silber (**Argentum foliatum**) wird noch zum Verſilbern der Pillen gebraucht, enthält aber ſtets noch einen kleinen Rückhalt von Kupfer, daher die Auflöſung deſſelben in Salpeterſäure einen Stich ins Bläuliche zeigt. Sollte die blaue Farbe der Auflöſung einen bedeutendern Kupfergehalt anzeigen, ſo iſt ein ſolches Blattſilber zu dem erwähnten Zweck durchaus unbrauchbar. Iſt das Silber mit Blei verunreinigt, ſo fällt bei der mit 60 Theilen deſtill. Waſſer verdünnten, ſalpeterſauren Auflöſung auf Zuſatz von Schwefelſäure weißes ſchwefelſ. Bleioxyd zu Boden. Ein Eiſengehalt des Silbers wird in der ſalpeterſ. Auflöſung durch Cyaneiſenkalium angezeigt, auf deſſen Zuſatz eine blaue Farbe und dergleichen Niederſchlag entſteht. Salpeterſaures Silberoxyd ſ. oben bei **Acidum nitricum.** Schwefelſaures Silberoxyd bei **Acid. sulphur.** Chlorſilber findet bei **Chlor** eine Stelle.

Arsenicum. Arſenik. Arſen.

Das Arſenikmetall findet ſich 1.) gediegen als Scherbenkobalt, Fliegenſtein in ſchwarzen ſchweren Maſſen mit ſchiefrigem Bruch; 2.) mit Sauerſtoff verbunden, als arſenige Säure entweder in dünnen, büſchelförmigen, auseinander laufenden Nadeln oder gewöhnlicher als ein weißer Sand; 3.) in Verbindung mit andern Metallen und mit Schwefel, nehmlich mit Eiſen zu Mißpickel, Arſenikkies, mit weniger Eiſen und etwas Silber als Weißerz und als gelber und rother Schwefelarſenik.

Das metalliſche Arſenik wird durch Glühen des Arſenikkieſes in röhrenförmigen Retorten dargeſtellt, wo das Metall ſich ſublimirt und Schwefeleiſen zurückbleibt. Aus der arſenigen Säure (weißem Arſenik) kann es durch Reduktion derſelben mit Kohle oder ſchwarzem Fluß gewonnen werden. Man vermengt die arſenige Säure mit Kohle, oder macht ſie mit Leinöl zu einem dicklichen Brei an und erhitzt dann das Gemenge in einer gläſernen Retorte oder Röhre ſo lange, bis ſich nichts mehr ſublimirt. Die Retorte wird dann zerſchlagen, und das Sublimat herausgenommen; durch eine nochmalige Sublimation mit wenig Öl ſind die Arſenikmetalle vollkommen rein darzuſtellen. Nach **Boutigny (J. d. Ch. med. VIII. 446)** reduzirt man die arſenige S. durch Rothglühen derſelben mit einem Gemenge von 16 Th. kohlenſ. Natr.

und 16 Th. Kohle, welches in einer engen Röhre geſchieht, die an dem Theile, wo ſich das Arſenmetall anlegen ſoll, mit einem Lutum von Bolus und Ziegelmehl beſchlagen iſt. Durch die Wärmecapacität des Lutums erhitzt ſich dieſer Theil weniger, wodurch ſich der Dampf lieber an die Glasfläche anlegt. Die Reduktion der arſenigen Säure läßt ſich auch auf die Weiſe ausführen, daß man ein Gemenge von 1 Theil arſeniger Säure mit 3 Th. ſchwarzem Fluß in einen Tiegel bringt, über dieſen einen andern ſtürzt und beide mit Thon verſtreicht. Die Tiegel werden darauf in ein darnach eingeſchnittenes Stück Eiſenblech ſo eingeſetzt, daß der obere Tiegel durch daſſelbe gegen die Einwirkung der Hitze geſchützt iſt, und dann wird der untere Theil in Rothglühhitze gebracht; das Metall legt ſich im obern Schmelztiegel an. Die arſenige Säure wird von Kohle, von fetten Ölen und von ſchwarzem Fluß (vermöge ſeines Kohlengehalts) in hoher Temperatur desoxydirt, und das dabei reducirte Metall in Dampf verwandelt, welcher ſich im kältern Theile des Apparats verdichtet. Die ſich aus dem Sauerſtoff der Säure und dem Kohlenſtoff bildende Kohlenſäure (und Kohlenoxydgas) entweicht gasförmig.

Das Arſenikmetall, welches Kaſtner, um es von der arſenigen Säure zu unterſcheiden, welche im gemeinen Leben gewöhnlich Arſenik genannt wird, mit dem Namen Arſen bezeichnet, beſitzt eine bleigraue Farbe, einen ſtarken Metallglanz, ein blättriges Gefüge und ein ſp. G. von 5,95 (nach Bergmann von 8,31). Es iſt unter allen Metallen das flüchtigſte; es verdampft ſchon vor dem Glühen bei 144° R., kann aber doch unter einem ſtarken Druck in Fluß gebracht und dann in Formen ausgegoſſen werden. Es leitet nach Ausſage Döbereiners (S. d. Handbuch der pharm. Chemie S. 64) die Electricität nicht, iſt auch nicht magnetiſch, ſondern vernichtet ſelbſt den Magnetismus der mit ihm verbundenen Metalle. Das Arſen iſt ſehr ſpröde, aber nicht ſehr hart, läßt ſich daher leicht pulvern, wobei aber wegen der entſtehenden Wärme die Verwandtſchaft zwiſchen dem Sauerſtoff der Luft und dem Metalle ſo ſehr ſteigt, daß ſich dieſes bisweilen entzündet, daher man es nur in geringer Menge auf einmal pulveriſiren und heftiges Stoßen, ſo wie Anfeuchten mit Waſſer, vermeiden muß. Ein charakteriſtiſches Kennzeichen des Arſens iſt der eigenthümliche knoblauchartige Geruch, den er, wenn er an der Luft erhitzt (wo er ſich in weißen Dämpfen verflüchtigt) oder auf glühende Kohlen geworfen wird, verbreitet. Dieſer Geruch kommt bloß dem metalliſchen Arſen zu; denn obgleich der weiße Arſenik auf glühenden Kohlen denſelben Geruch gibt, ſo rührt dies doch daher, daß er durch die Kohle zu Metall reduzirt wird und als ſolches ſich verflüchtigt. Der Geruch entſteht nur in dem Momente, wo das Arſen als Gas ſich mit dem Sauerſtoff verbindet. Wird die arſenige Säure in einer Glasröhre erhitzt, ſo ſublimirt ſie ſich, ohne den geringſten Geruch zu verbreiten. Man muß ſich hüten, die Arſenikdämpfe einzuathmen, da ſie ſehr ſchädlich auf den Organismus wirken. Indeſſen bemerkt Berzelius, daß er manchmal im Zimmer eine Luft voll von Arſenik-Geruch gehabt habe, ohne doch irgend eine Wirkung davon zu verſpühren; ſo iſt auch die Luft um die Silberhütten in der Nähe von Freiberg

ganz ſtark nach Arſenik riechend, ohne daß ſchädliche Wirkungen davon bei den Arbeitern verſpürt werden, welche beinahe alle Tage dieſer Atmoſphäre ausgeſetzt ſind.

Das Arſen oxydirt ſich ſchon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bisweilen bloß auf ſeiner Oberfläche, indem dieſe pfauenſchweifig anläuft, zuweilen auch ganz, dabei zu einem ſchwarzen Pulver zerfallend, welches man für ein Suboxyd oder auch für ein Gemenge von Metall und arſeniger Säure halten kann, indem es, in einer Röhre gelinde erhitzt, in arſenige Säure und Metall zerfällt. Bei ſtarker Hitze entzündet es ſich und brennt mit blaßblauer Farbe zu arſeniger Säure. Wird es mit Waſſer gekocht, ſo oxydirt ſich auf Koſten deſſelben das Arſen zu arſeniger Säure, die ſich auflöſt, und ein braunes Pulver, Waſſerſtoffarſenik, ſcheidet ſich, in der Flüſſigkeit ſchwimmend, ab. Bleibt Waſſer längere Zeit über metalliſchem Arſen ſtehen, ſo nimmt es einen Theil deſſelben als arſenige S. an ſich, und das Waſſer nimmt giftige Eigenſchaften an. Es gibt 2 hinlänglich bekannte Verbindungen des Arſens mit dem Sauerſtoffe, welche beide zu der Klaſſe der Säuren gehören, nehmlich die arſenige Säure und die Arſenikſäure. Das Arſen wird durch die Einwirkung der meiſten wäſſerigen Säuren oxydirt; da aber das entſtandene Oxyd (arſenige S.) ſich nicht mit den Säuren zu Salzen verbindet, ſo gibt es keine dergleichen Salze, die Arſenikoxyd als Baſis enthalten. Die ätzenden Alkalien haben keine Einwirkung auf das Arſen, nur bei lange fortgeſetztem Kochen damit, bei Zutritt der Luft, löſen ſie etwas davon als arſenige Säure auf.

Mit dem Salpeter verpufft das Arſen, wie andere Metalle und verwandelt ſich auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure in vollkommene Arſenikſäure, welche mit dem Kali des Salpeters in Verbindung tritt. Eine noch heftigere Verpuffung erfolgt, wenn man 3 Th. chlorſaures Kali mit 1 Th. gepulvertem Arſen vermengt und das Gemenge auf einem Amboß mit dem Hammer ſchlägt, wo ein heftiger, von einer lebhaften Flamme begleiteter Knall entſteht. Mit dem Schwefel verbindet ſich das Arſen zu mehreren Schwefelungsſtufen, von denen die Natur 2 liefert, nehmlich rothen und gelben Schwefelarſenik. Von dem Schwefelkalium wird es ebenfalls aufgenommen. Phosphor und Arſen vereinigen ſich leicht zu Phosphorarſenik, wenn beide in einer Retorte zuſammengeſchmolzen werden. Auch Chlor und Arſen gehen eine Verbindung ein. Das Arſenikmetall verbindet ſich mit den meiſten metalliſchen Subſtanzen; die Metallgemiſche, welche es mit denſelben darſtellt, ſind gewöhnlich ſehr ſchmelzbar. Mit dem Waſſerſtoff bildet das Arſen eine feſte und eine gasförmige Verbindung. Letztere, das Arſenikwaſſerſtoffgas, entſteht, wenn 4 Th. Zink und 1 Theil arſenige Säure mit verdünnter Schwefelſäure übergoſſen werden, oder beim Einwirken der Arſenikſäure auf Zink, oder beim Zuſammenbringen von Arſenikkalium oder arſenikhaltigem Antimon-Kalium mit Waſſer. Es iſt ein farbloſes Gas, ohngefähr halb Mal ſo ſchwer, als atmoſphäriſche Luft, von ausnehmend widrig-ſtinkendem Geruch, Eckel er-

regend; es wirkt, ſelbſt in Verbindung mit viel atmoſphäriſcher Luft eingeathmet, höchſt giftig und tödtet unter den fürchterlichſten Schmerzen. Vom Waſſer wird dieſes Gas nur wenig verſchluckt und röthet die Lakmustinktur nicht. Es verbrennt, wenn man ihm in Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft ein angezündetes Licht nähert, mit blaulichweißer Flamme zu Waſſer und arſeniger Säure, unter Abſatz von braunen Flocken. Es beſteht aus gleichen At. Waſſerſtoff und Arſen. Arſenikwaſſerſtoffgas kann ſich auch in dunkeln und feuchten Zimmern erzeugen, wenn ſie mit einer arſenikhaltigen Farbe angeſtrichen ſind. Die arſenige Säure der mit thieriſchem Leim angerührten Farbe wird zum Theil allmählig in die genannte Gasart umgewandelt, was man an ſolchen Orten ſchon durch den knoblauchartigen Geruch bemerkt.

Arſenige Säure (Acidum arsenicosum) bildet ſich beim Verbrennen des Arſens an der Luft. Die im Handel vorkommende arſenige Säure, der weiße Arſenik wird im Großen als Nebenprodukt beim Röſten der Kobalterze gewonnen. Dieſe Erze werden in einem beſonders eingerichteten gewölbten Ofen, an welchem ein langer, hin und her gekrümmter bretterner Rauchfang (Giftfang) angefügt iſt, geröſtet. Der binnen der Röſtung in Dämpfe verwandelte Arſenik ſetzt ſich, Sauerſtoff aus der Luft aufnehmend, als arſenige Säure in dem Rauchfang an; der leichteſte Theil ſteigt am höchſten auf, hat die Geſtalt eines Staubes und heißt Giftmehl; der untere Theil aber, der dem Feuer am nächſten iſt, bildet eine dichtere Maſſe. Das erhaltene Produkt (der weiße Arſenik) wird, da es gewöhnlich grau gefärbt erſcheint und auch andere Verunreinigungen enthält, einer nochmaligen Sublimation mit einem Zuſatze von Pottaſche in eiſernen Kolben, die mit dergleichen Helmen bedeckt ſind, unterworfen. Der ſo gewonnene weiße Arſenik hat ein feſt durchſichtiges, glasartiges, kryſtalliniſches Anſehen, verliert dieſes jedoch allmählig in Berührung mit der Luft, wird dann von außen undurchſichtig, eine weiße, porcellanartige Maſſe darſtellend, die nur noch in ihrem Innern beim Zerſchlagen die verglaste Beſchaffenheit zeigt.

Der weiße Arſenik iſt eins der heftigſten Gifte, das ſchon in kleiner Doſis tödtlich wirken kann. Es iſt daher die größte Vorſicht bei ſeiner Behandlung zu beobachten. Sein Geſchmack iſt anfangs herbe und etwas ſcharf metalliſch, hintennach ſüßlich. Bei Zutritt der Luft, wie auch in verſchloſſenen Gefäßen läßt ſich die arſenige Säure unverändert ſublimiren; doch bedarf ſie zur Verflüchtigung etwas größere Hitze, als das reguliniſche Arſen; bei langſamer Verflüchtigung ſchießt ſie in Kryſtallen an. Sie verbreitet, auf glühende Kohlen geworfen, zwar ebenfalls den eigenthümlichen Geruch des Arſens, aber nur, wie ſchon oben erwähnt wurde, indem ſie durch die Kohle zu Metall reduzirt wird, und dieſes als Dampf wieder verbrennt. Bei einer plötzlich angebrachten Hitze, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, ſchmilzt ſie zu einem nach dem Erkalten durchſichtigen Glaſe von 3,73 ſp. G., wogegen die durch Einwirkung der Luft undurchſichtig gewordene arſenige Säure nur ein ſp. G. von 3,69 hat. Die arſenige Säure iſt im Waſſer ſchwer auflöslich;

um bei gewöhnlicher Temperatur eine geſättigte Auflöſung zu erhalten, muß das Waſſer lange mit einem Überſchuß von feingepulvertem Arſenik unter öfterem Schütteln in Berührung gelaſſen werden. Von der durchſichtigen, glasartigen, arſenigen Säure löſt ſich bei + 12° R. ein Th. in 103 Th. Waſſer, bei der Kochhitze in 10 Th. Waſſer auf; erkaltet die letztere Auflöſung bis auf 12° R., ſo enthält ſie in 56 Theilen noch einen Theil arſenige Säure aufgelöſt, der übrige Antheil der Säure hat ſich wieder ausgeſchieden. Die Auflöſung röthet Lakmuspapier ſchwach. Guibourt (ſ. Geigers Magazin d. Pharmac. B. 15. S. 121) gibt an, daß die undurchſichtig gewordene Säure im Ganzen auflöslicher, als die durchſichtige glasartige ſey. Saladin (ſ. Repert. 37. B. S. 283) will gefunden haben, daß die arſenige Säure bei der Deſtillation mit den Waſſerdämpfen verflüchtigt werde, und ſich davon Spuren im Deſtillate vorfinden. Berzelius (ſ. Jahresbericht. 6. B. S. 92) glaubt aber, daß bei der Deſtillation keine arſenige Säure mit den Waſſerdämpfen übergehe, und daß eine Löſung davon, in einem offenen Gefäße bei Siedhitze abgedampft, wieder daſſelbe Gewicht arſeniger Säure zurückläßt, wenn man einen durch das Aufſpritzen der Tropfen möglichen Verluſt vermieden hat. Wird aber die Flüſſigkeit in einer Retorte deſtillirt, ſo möchte ſelten einer mechaniſchen Überführung vorgebeugt werden können, die in dieſem Falle theils durch Spritzen, theils durch Heraufkriegen der Flüſſigkeit an dem Glaſe vor ſich geht, wie man ſo oft zu ſehen Gelegenheit hat; um ein völlig reines Deſtillat zu erhalten, muß man es faſt umdeſtilliren. Nach Krüger (Kaſtn. Archiv II. S. 473) nimmt die glasartige Säure, indem ſie ihre Durchſichtigkeit verliert, Waſſer aus der umgebenden Luft auf, wodurch ihr Gewicht ſich um $\frac{1}{163}$ vermehrt. Alkohol löſt von der arſenigen Säure nur wenig auf; in der Kochhitze ungefähr den achtzigſten Theil ſeines Gewichts. Mit den Baſen bildet ſie die arſenigſ. Salze; ihre Verwandtſchaft zu den Baſen iſt aber nur gering; denn dieſe Salze werden ſchon zum Theil von der Kohlenſ. zerlegt. Arſenigſaures Kali entſteht, wenn man in Ätzlauge arſenige Säure auflöſt; es iſt eine gelbe, klebrige, eckelhafte Verbindung, die beim Erkalten hart und ſpröde wird und früher den Namen Arſenikleber führte. Das arſenigſaure Kali iſt im ſehr verdünnten Zuſtande unter dem Namen Fowlers Arſenikſolution officinell. Sie wird bereitet, indem einfach kohlenſaures Kali und gepulverte arſenige Säure, von jedem 64 Gran, in 6 Unzen deſt. Waſſer durch Digeſtion gelöſt werden; der Löſung ſetzt man dann eine halbe Unze Spirit. Angelic zu, und fügt noch ſo viel deſtill. Waſſer bei, daß das Ganze genau 12 Unzen beträgt. Ätzammoniakflüſſigkeit löſt mit Hülfe der Wärme die arſenige Säure auf; werden nach Wenzel (S. deſſen Verwandtſchaftslehre, ält. Ausg. S. 379) zu wiederholtenmalen über arſenige S. 20 Th. einer nicht allzuſtarken völlig luftleeren Ätzammoniakflüſſigkeit abdeſtillirt, dann zuletzt, wenn alles Flüſſige übergegangen iſt, das Feuer ſo ſtark vermehrt, daß der Bauch der Retorte zuſammen zu ſinken anfängt, ſo ſublimirt ſich nur ein überaus kleiner Theil des weißen Arſeniks im Halſe der Retorte, während der übrige Antheil ſo feuerbeſtändig geworden iſt, daß

er vor dem Löthrohre in eine ganz weiße, undurchſichtige, porcellanartige Maſſe zuſammenfließt.

Wenzel behauptet, daß dieſer fixirte Arſenik, nachdem er einige Tage gelegen, Riſſe bekommen habe, gleich dem ſich an der Luft löſchenden Kalke, und daß er mit ſelbſt bereitetem Bleiglaſe zuſammengeſchmolzen bei der nachherigen Reduktion mit ſchwarzem Fluß ein Metall gegeben, das, auf der Kapelle abgetrieben, reines Silber zurückgelaſſen habe. Scheele bemerkt hiebei, daß, da der Salmiakgeiſt faſt ſtets etwas Kalk mit ſich führt, vielleicht dieſer beim Arſenik zurückbleiben und ihn fixiren könne. Ob aber das Arſen ſich wirklich in Silber verwandeln laſſe, iſt eine Frage, die man weder mit Ja noch mit Nein beantworten kann. Mit Kalkerde bildet die arſenige Säure eine weiße, in Waſſer unlösliche Verbindung, welches auch mit der Baryt- und Strontianerde der Fall iſt. Die arſenigſaure Kalkerde iſt aber in überſchüſſig zugeſetzter arſeniger und andern Säuren, nicht aber in überſchüſſigem Kalkwaſſer und andern fixen Alkalien wieder auflöslich, es ſey denn, die Flüſſigkeit enthalte zugleich Ammoniak oder Ammoniakſalze, in welchem Fall der Niederſchlag wieder verſchwindet. Der weiße Arſenik kann mit Kieſelglas verbunden werden; er benimmt vermöge ſeines Sauerſtoffgehalts dem gemeinen grünen Glaſe die Farbe und macht es weiß. Ein dergleichen arſenikhaltiges Glas wird an der Luft undurchſichtig. Nach Pelletiers Unterſuchung iſt aber Glas, zu deſſen Bereitung Arſenik genommen worden iſt, dennoch arſenikfrei, wenn es gehörig erhitzt wurde. Die arſenige S. läßt ſich mit allen den Metallen zuſammenſchmelzen, mit welchen das Arſen eine Verbindung eingeht. Sie ſetzt dabei ihren Sauerſtoff an einen Theil des Metalls ab, oxydirt denſelben und geht nun als metalliſches Arſen mit dem übrigen Metalle eine Verbindung ein. In einigen Fällen entbindet ſich auch der Sauerſtoff der arſ. S. dabei gasförmig. Die Metalloxyde werden von ihr in arſenigſaure Metalloxyde verwandelt. Das Scheeliſche Grün iſt arſenigſaures Kupferoxyd. Es wird dargeſtellt, wenn eine Kupfervitriolauflöſung mit einer Auflöſung von Pottaſche und arſeniger Säure niedergeſchlagen wird. Das Produkt, welches entſteht, wenn arſenige Säure mit gleichen Theilen eſſigſaurem Kali deſtillirt wird, iſt ſchon oben beim eſſigſaurem Kali beſchrieben worden. Sowohl fette Öle, als flüchtige Öle verbinden ſich unter Verbreitung eines äußerſt widrigen Geruchs bei der Siedhitze mit der arſenigen Säure. Die organiſchen Stoffe gehen, wenn ſie in eine Auflöſung der arſenigen Säure getaucht werden, nicht in Fäulniß über. Selbſt auf Leichname ſcheint die arſenige Säure auf gleiche Weiſe zu wirken; denn man hat beobachtet, daß die Cadaver der mit Arſenik getödeten Perſonen nicht in Fäulniß übergegangen waren.

Mit Weinſtein erzeugt die arſenige Säure ein dem Brechweinſtein analoges und mit dieſem iſomorphes Doppelſalz. Nach Duflos (deſſen Handbuch der pharmac. Praxis. 1835. S. 159) iſt es daher nicht möglich, aus arſenikhaltigem Brechweinſtein die arſenige Säure durch Digeriren des Salzes mit überſchüſſigem Antimonoxyd zu entfernen.

Die arſenige Säure beſteht aus 75 Arſen und 25 Sauerſtoff; ſie iſt demnach zuſammengeſetzt aus 1 Doppelatom Arſen und 3 At. Sauerſtoff.

Der weiße gepulverte Arſenik hat die größte Ähnlichkeit mit geſtoßenem Zucker; er kommt zum großen Theil in dieſem Zuſtande in den Handel, iſt dann aber ſelten rein, ſondern faſt immer mit Kalk, gemahlenem Gyps oder Schwerſpath vermengt. Auch unter dem ganzen Arſenik ſollen zuweilen Stücke Schwerſpath, mit Schwerſpath- und Gypspulver beſtreut, vorkommen. Dieſe Verunreinigungen bleiben, da ſie feuerbeſtändig ſind, beim Glühen des weißen Arſeniks in einem Schmelztiegel zurück.

Arſenikſäure (Acidum arsenicum) entſteht, wenn die arſenige Säure noch 2 At. Sauerſtoff aufnimmt. Dieß geſchieht, wenn man ein Gemenge aus 2 Theilen Salzſäure von 1,20 ſp. G., 8 Th. arſenige Säure und 24 Th. Salpeterſäure von 1,25 aus einer gläſernen Retorte, bis es die Conſiſtenz eines Syrups erhalten, deſtillirt, die Flüſſigkeit dann in einem Schmelztiegel vollends bis zur Trockne verdunſtet und die trockne Säure wenige Minuten zur Verjagung aller anhängenden Salpeterſäure ſchwach glüht, worauf die Arſenikſäure als eine milchweiße waſſerfreie Maſſe zurückbleibt. Die Arſenikſäure iſt im Äußern der arſenigen Säure ähnlich; ihr ſpec. Gew. beträgt 3,391. Sie iſt anfangs beinahe geſchmacklos, ſchmeckt dann aber ſehr ſcharf und ſauer; ſie iſt eine der ſtärkeren Säuren, und treibt, durch Wärme unterſtützt, alle flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen aus. Sie iſt ſehr feuerbeſtändig, kommt bei ſchwacher Rothglühhitze in Fluß, ohne ſich zu verflüchtigen, zerfällt aber in ſtarker Rothglühhitze unter Verflüchtigung in Sauerſtoffgas und arſenige Säure. Aus der Luft zieht die Arſenikſäure Waſſer an; bei der gewöhnlichen Temperatur löſt ſich die waſſerfreie Säure beim Übergießen mit Waſſer theilweiſe auf, ein weißes Pulver zurücklaſſend, welches ſich aber bei fortdauernder Berührung mit Waſſer zuletzt ohne Rückſtand auflöſt. Von kochendem Waſſer wird ſie leicht aufgelöſt, und die Säure bleibt aufgelöſt, wenn auch ein beträchtlicher Theil des Waſſers verdunſtet wird. Vogel (Kaſtn. Arch. IX S. 319) fand, als er die Auflöſung der Säure durch gelindes Abdampfen ſo weit concentrirte, daß ſie etwas feſte Säure abſetzte, daß 100 Th. Säure in $40\frac{1}{2}$ Th. Waſſer auflöslich ſind, wobei die Auflöſ. ein ſp. G. von 2,550 hat und 0,71 ihres Gewichts waſſerfreie Arſenikſäure enthält; dieſe Auflöſung zieht noch Feuchtigkeit aus der Luft an. Die wäſſerige Säure hat einen ſtark ſauern, kauſtiſchen, metalliſchen Geſchmack und röthet das Lakmus ſtark. Elsner (Schweig. Jahrbuch. XX. 1827. S. 348) fand, daß die Auflöſung der Arſenikſäure durch Zucker roth gefärbt wird. Dieſe Flüſſigkeit hatte mit dem Himbeerſaft die größte Ähnlichkeit, wenn die Arſenikſäure in etwas concentrirter Form angewendet wurde; ihre Farbe verliert aber bald die Reinheit, und wird braunroth, ohne daß jedoch die Flüſſigkeit von ihrer Klarheit verliert.

Die Salze, welche die Arſenikſ. mit den Baſen bildet, ſind in ihrer Form ganz den phosphorſauren Salzen ähnlich. Sie zeichnen ſich dadurch aus, daß, wenn ſie auf Kohlen vor dem Löthrohr erhitzt worden, ſie einen ſtarken

Knoblauchgeruch ausſtoßen und, mit Kohlenpulver gemiſcht und in einer Glasröhre geglüht, metalliſches Arſen geben. Schwer- und Strontianerde ſollen nach **Moretti** eine größere Verwandtſchaft zur Arſenikſäure als zur Schwefelſäure haben, im Allgemeinen ſteht aber die Arſenikſäure in der Verwandtſchaft zu den Baſen der Schwefelſ., Salpeterſ., Salzſäure ꝛc. auf dem naſſen Wege nach; daß ſie auf trocknem Wege wegen ihrer Feuerbeſtändigkeit den andern Säuren mit Ausnahme der Phosphorſ. vorgeht, iſt ſchon vorhin erwähnt worden. Die arſenikſaure Baryterde (aus arſenikſ. Kali und ſalpeterſ. Baryt erhalten) gibt mit Traganthſchleim zu Paſten gemacht nach **Oſan** einen Leuchtſtein, welcher im Dunklen ein der glühenden Kohle ähnliches Licht verbreitet.

Das Arſen kann mit Schwefel in allen Verhältniſſen zuſammengeſchmolzen werden, weil die beſtimmten Verbindungen, welche beide Subſtanzen mit einander bilden, im geſchmolzenen Schwefel auflöslich ſind. Man kennt jedoch 4 Verbindungsſtufen des Schwefels mit dem Arſen in beſtimmten Verhältniſſen, nehmlich:

1.) **Schwarzes Schwefelarſen**, welches aus der rothen Schweflungsſtufe (Realgar) durch Digeſtion mit Ätzlauge entſteht, wo es als ein ſchwarzbräunliches Pulver zurückbleibt.

2.) **Rothes Schwefelarſen, Realgar, Sandrat, (Arsenicum rubrum.)** Man erhält dieſe Verbindung, wenn Schwefel mit metalliſchem Arſen oder mit arſeniger Säure im Überſchuß zuſammengeſchmolzen wird, oder wenn 1 Theil arſenige Säure mit $\frac{1}{4}$ Schwefel genau gemengt in einen Kolben geſchüttet und im Sandbad erhitzt wird. Im obern Theil des Glaſes findet ſich ein lockerer gelber Anflug, und darunter ein feſteres Sublimat von rother Farbe, welches der **rothe Arſenik** iſt. Bei Anwendung der arſenigen S. zur Darſtellung des Schwefelarſens verbindet ſich der Sauerſtoff der Säure mit einem Theil Schwefel und entweicht als ſchwefligſaures Gas, während nun der übrige Schwefel mit dem hergeſtellten Metall eine Vereinigung eingeht. Im Großen wird er durch Deſtillation des Schwefelkies mit Arſenikkies erhalten. Der rothe Schwefelarſenik kommt auch natürlich und kryſtalliſirt vor; man findet ihn gewöhnlich in vulkaniſchen Gegenden, jedoch auch in den uranfänglichen Gebirgen, wie in Sachſen, Böhmen ꝛc. Der künſtliche rothe Schwefelarſenik iſt eine rothe, ſich ins Braune neigende, feſte, zuſammenhängende Maſſe von muſchlichem Bruch, die zerrieben ein pomeranzengelbes Pulver gibt. Dieſes dient zugleich, um es von dem natürlichen Zinnober zu unterſcheiden, deſſen Pulver lebhaft roth iſt. Es iſt ſehr weich und läßt ſich durch den Druck mit dem Nagel zerbrechen; ſein Bruch iſt muſchlig. Vor dem Löthrohre wird es ganz verflüchtigt, unter Verbreitung eines ſchwefligknoblauchartigen Geruchs; durchs Reiben erhält es Harzelectricität. An der Luft entzündet, verbrennt es zu ſchwefliger und arſeniger Säure. Salpeterſäure wandelt das Arſenik darin in Säure um, unter Abſatz von Schwefel. Es beſteht aus 70,04 Arſen und 29,96 Schwefel; iſt

demnach zuſammengeſetzt aus 1 At. Arſen und 1 At. Schwefel. Es wird in der Malerei gebraucht, kommt auch zu dem ſogenannten weißen indiſchen Feuer, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefelblumen und 2 Th. rothes Schwefelarſen genau gemengt und entzündet wird. Es löſt ſich in Ätzlauge und Ammoniakflüſſigkeit auf.

3.) Gelbes Schwefelarſen, Rauſchgelb, Auripigment, Operment (Arsenicum citrinum). Dieſe Verbindung läßt ſich nicht durch Zuſammenſchmelzen des Arſens oder der arſenigen Säure mit Schwefel, ſondern nur durch Sublimation aus einem Gemenge beider Subſtanzen bereiten. Die Darſtellung deſſelben im Großen geſchieht dadurch, daß man einen Theil Schwefel und 2 Theile arſenige Säure in Sublimirgefäßen erhitzt. Ein Theil Schwefel wird ebenfalls hiebei oxydirt, und der übrige ſublimirt ſich mit dem hergeſtellten Metall zu Schwefelarſenik. Auch auf dem naſſen Wege erzeugt ſich dieſe Verbindung, wenn man eine Auflöſung der arſenigen Säure im Waſſer, am beſten mit einem Zuſatze von Salzſäure durch Schwefelwaſſerſtoffgas, niederſchlägt. Der Niederſchlag, der ebenfalls auch gebildet wird, wenn man in die Auflöſung der arſenigen S. aufgelöſtes Schwefelkalium vorſichtig zutröpfelt (ein Überſchuß davon löſt den Präcipitat wieder auf) iſt ſchön zitronengelb und in verdünnten Säuren Salpeterſäure ausgenommen, die ihn zerſetzt, unauflöslich. Der gelbe Schwefelarſenik findet ſich auch gebildet in der Natur, z. B. in Ungarn, der Moldau, Siebenbürgen, häufig in Begleitung des rothen Schwefelarſens. Er ſcheint mehr den Flötzgebirgen, als den uranfänglichen Gebirgen anzugehören. Wenn er ein blättriges Gefüge hat, ſo werfen die Blättchen einen goldgelben Schein zurück. Dieſe Blättchen ſind halbdurchſichtig, ſehr weich und ſogar biegſam, laſſen ſich daher auch leicht trennen. Der künſtlich bereitete Schwefelarſenik bildet zitronengelbe Maſſen, der feinſte heißt Königsgelb. Er beſteht aus 62 Arſen und 38 Schwefel; iſt daher zuſammengeſetzt aus 2 At. Arſen und 3 At. Schwefel. In den Eigenſchaften kommt er mit dem rothen Schwefelarſen überein; er dient ebenfalls als Malerfarbe, dann auch in der Färberei, bei der Auflöſung des Indigs, wo er als desoxydirendes Mittel wirkt. Eine Auflöſung des Schwefelarſens in Ätzlauge oder gebranntem Kalk war ehemals unter dem Namen Würtemberger Weinprobe in den Apotheken aufgenommen. Sie diente zur Entdeckung des Bleis, iſt aber als ein ſehr unſicheres Reagens jetzt nicht mehr im Gebrauch.

Eine 4te Schweflungsſtufe iſt noch diejenige, welche durch Fällung einer etwas concentrirten Auflöſung von Arſenikſäure mit Schwefelwaſſerſtoffgas entſteht. Sie iſt aus 2 At. Arſen und 5 At. Schwefel zuſammengeſetzt und dem Anſehen nach nicht von der 3ten Schweflungsſtufe des Arſens zu unterſcheiden.

Das Schwefelarſen wirkt ebenfalls giftig, nur nicht ſo heftig, als die arſenige Säure. Nach Guibourt löſt ſich das künſtliche Auripigment des Handels größtentheils im kochenden W. auf, und Decourdemanche (Buch. Repert. 27. B. S. 102) fand, daß ſelbſt der käufliche Realgar, ſo wie das

Operment, arſenige Säure an das Waſſer abgibt. Pfaff (in ſeinen Mittheilungen. I. 3. u. 4. p. 50) erhielt aus 10 Gran in 20 Drachm. deſt. W. gelöſter, arſeniger Säure durch Fällung mit Schwefelwaſſerſtoffgas 13 Gran getrocknetes Schwefelarſen; dieſes wurde in einem Glas mit warmem, aber nicht mehr kochendem Waſſer übergoſſen, mit möglichſtem Ausſchluß der Luft ſtark geſchüttelt, 8 Tage lang ſtehen gelaſſen, das W. darauf filtrirt und abgeraucht. Es blieb ein ſchwärzlicher Rückſtand, der in W. wieder aufgenommen und mit etwas Salpeterſäure verſetzt, mit Chlorbaryum einen Niederſchlag von Schwerſpath, mit ſalpeterſ. Silber-Ammoniak einen gelben, mit Kalkwaſſer einen weißen Niederſchlag gab. Durch noch 2maliges Auskochen mit Waſſer verlor es in Allem 3½ Gran; die beiden letzten Auskochungen hinterließen beim Verdampfen arſenige Säure. Das übrige Schwefelarſen gab nun an neue Mengen W. nichts mehr ab. Es bildet ſich demnach aus dem Schwefelarſen auf Koſten des Waſſers arſenige Säure. Pfaff fand das ſogenannte Königsgelb aus Kalk, Schwefelarſen und Schwefel beſtehend, es tritt an Waſſer arſenige S. ab, von der es ungewiß bleibt ob ſie gebildet vorhanden, oder erſt durch das Waſſer erzeugt worden ſey. Der Arſenik gibt 3 Reihen von Schwefelſalzen, die Berzelius (Jahresber. 6 S. 194) beſchrieben hat.

Arſenikpulver verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas mit röthlichweißem Lichte zu Chlorarſenik. Wenn 1 Theil arſenige Säure 3 Theile Kochſalz und 1½ Theile rothgebrannter Eiſenvitriol mit einander vermengt der Deſtillation ausgeſetzt werden, ſo geht eine dickliche, durchſichtige, braune Flüſſigkeit über, und nebſt dieſer eine dünnere, gelbe und durchſichtige Flüſſigkeit, in welcher jene zu Boden ſinkt. Die dickere Flüſſigkeit nennt man Arſenikbutter, die dünnere Arſeniköl. Beide ſind Verbindungen des Chlors mit Arſen. Es entſteht gleichfalls Chlorarſen, wenn man metalliſches Arſen mit dem doppelten Gewicht Queckſilberſublimat vermiſcht aus einer Retorte deſtillirt, oder wenn man arſenige Säure in eine mit Chlorgas gefüllte Flaſche ſchüttet und kurze Zeit ſtehen läßt. Das Chlorarſen ſtößt an der Luft einen weißen Rauch aus, erleidet mit wenig Waſſer gemiſcht keine Veränderung, läßt aber bei Zuſatz von mehr Waſſer arſenige Säure fallen. Es löſt bei gelinder Wärme Phosphor auf, ohne dadurch leuchtend zu werden und ſetzt ihn in der Kälte faſt ganz wieder ab.

Die vorzüglichſten Reagentien zur Entdeckung des Arſeniks ſind: 1.) Das Schwefelwaſſerſtoffgas oder die Hydrothionſäure. In der wäſſerigen Auflöſung der arſenigen Säure entſteht beim Hineinleiten dieſes Gaſes ſogleich eine gelbe Farbe, die bei einer concentrirten Auflöſung der arſenigen S. mehr orangegelb ausfällt und erſt bei weiterer Verdünnung ins zitronengelbe übergeht. Die Flüſſigkeit trübt ſich allmählig und nach längerer Zeit, ſchneller beim Erhitzen oder beim Gefrieren des Waſſers, ſcheidet ſich der Schwefelarſen als ein gelbes Pulver aus. Setzt man zu der Auflöſung

der arſenigen Säure etwas Salz- oder Weinſteinſäure, ſo entſteht durch Schwefelwaſſerſtoffgas der Niederſchlag ſogleich. Daher kann auch die Hahnemanniſche Probeflüſſigkeit benutzt werden, die wegen ihres Gehalts an Weinſteinſäure die Abtrennung des Niederſchlags befördert, jedoch den Nachtheil hat, daß ſie die Flüſſigkeit bedeutend verdünnt. Derſelbe Niederſchlag wird auch in den ſauren Auflöſungen der arſenigſauren Salze durch dieſes Reagens erzeugt; er iſt in ſchwefelwaſſerſtoffſ. Schwefelammonium, ſo wie in einer Auflöſung von reinem Kali und Ammoniak, ja ſelbſt in einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali leicht auflöslich. Schwefelwaſſerſtoffſaures Ammoniak gibt in einer Auflöſung der arſenigen Säure, eben ſo in den neutralen Auflöſungen der arſenigſauren Salze keinen Niederſchlag; durch eine verdünnte Säure wird indeſſen gelbes Schwefelarſen daraus gefällt. Nach den Verſuchen Buchners jun. (an öfters angeführtem Ort) bringt Schwefelwaſſerſtoffgas in einer höchſt verdünnten Auflöſung, die nur $\frac{1}{256000}$ arſenige Säure enthält und mit etwas Salzſäure verſetzt iſt, nach einer Minute noch einen ſchwachen gelblichen Schiller hervor, dagegen $\frac{1}{312000}$ arſenige S. nicht mehr angezeigt wurde. Enthält die Flüſſigkeit, welche man auf arſenige S. prüfen will, freie Kohlenſäure, ſo iſt es nöthig, die Flüſſigkeit vorher aufzukochen, da die Kohlenſäure die Aufnahme des Schwefelwaſſerſtoffs bedeutend hindert, und folglich die Wirkſamkeit deſſelben geſchwächt wird. Man hat auch auf die Entfernung eines etwa in der zu prüfenden Flüſſigkeit vorhandenen freien Alkalis durch Zuſatz von Salzſäure zu achten, weil durch jenes die Einwirkung des Gaſes auf die arſenige S. aufgehoben wird.

Auf die Arſenikſäure reagirt die Schwefelwaſſerſtoffſäure erſt nach längerer Zeit. In einer auch nur 20fach verdünnten Auflöſung derſelben bringt reine liquide Hydrothionſ. weder Trübung noch einen Niederſchlag hervor. Entſteht hiebei eine Trübung, ſo iſt die Arſenikſäure noch mit arſeniger Säure verunreinigt. Die Hahnemanniſche Probeflüſſigkeit bringt aber ſelbſt in einer ſehr verdünnten Auflöſung der Arſenik-Säure einen gelben Niederſchlag hervor. Die neutralen und baſiſchen, arſenikſauren Salze werden durch die Hydrothionſäure nicht afficirt; in den durch eine Säure (am beſten durch Salzſäure) ſauer gemachten Auflöſungen derſelben entſteht aber damit ein hellgelber Niederſchlag von Schwefelarſenik, in welchem ſich der Arſenik auf der 4ten Schweflungsſtufe befindet. In verdünnten Auflöſungen entſteht dieſer Niederſchlag aber nicht ſogleich, ſondern erſt nach langem Stehen, oder ſchneller, wenn das Ganze, ſobald ein Überſchuß von Schwefelwaſſerſtoff vorhanden iſt, erwärmt wird. Nach Buchner jun. (Verſuche über das Verhalten der Stoffe zu Reagentien. S. 22) bringt Hydrothionſäure auch in der concentrirten Auflöſung ſowohl des neutralen, als ſauren arſenikſauren Salzes erſt nach Verlauf von mehreren Stunden eine leichte gelblichweiße Trübung hervor. Der Niederſchlag wird leicht von denſelben Stoffen aufgelöſt, die den aus der arſenigen Säure gefällten Schwefelarſen aufnehmen. Will man beide Arten von Schwefelarſenik, nehmlich diejenige, welche in den Auflöſungen der arſenigen Säure und ihrer Salze, und diejenige, welche in den

Auflöſungen der Arſenikſäure und arſenikſauren Salze entſteht, von einander ſicher unterſcheiden, ſo muß man den Niederſchlag in friſch gefälltem Zuſtande in einem Überſchuß von Ammoniak auflöſen und zu der Auflöſung eine Auflöſung von Silberſalpeter ſetzen. Es wird dadurch Schwefelſilber gefällt, welches abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüſſigkeit ſättigt man genau durch Salpeterſäure, wodurch man eine *braune* Fällung von *baſiſch arſenikſaurem Silberoxyd* erhält, wenn das angewandte Schwefelarſenik durch Schwefelwaſſerſtoffgas aus Auflöſungen von Arſenikſäure oder arſenikſ. Salzen gefällt worden war; eine gelbe hingegen von baſiſch arſenigſaurem Silberoxyd, wenn Auflöſungen von arſeniger Säure oder arſenigſauren Salzen mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt worden ſind. Da bei Anweſenheit der Arſenikſäure das Schwefelwaſſerſtoffgas nicht ſogleich reagirt, ſo iſt es beſſer die Flüſſigkeit mit hydrothionſaurem Schwefelammonium zu überſättigen, ſie hierauf einige Zeit gelinde zu erwärmen und dann mit Salzſäure zu fällen. Enthält die Flüſſigkeit Chlor oder chlorhaltige Salzſäure, ſo zerſetzt das Chlor das Schwefelwaſſerſtoffgas, bildet Salzſäure, und der gelbe Niederſchlag iſt bloß Schwefel. Schwefelwaſſerſtoffgas kann aber auch in einer Flüſſigkeit eine gelbe Farbe ohne Niederſchlag hervorbringen, wenn dieſelbe Salpeterſäure enthält, welche, zu ſalpetriger Säure reducirt, die aufgelöſten thieriſchen Stoffe gelb färbt. Es iſt daher jedesmal der erhaltene Präcipitat weiter zu prüfen, und das Arſen daraus nach der weiter unten angegebenen Methode darzuſtellen. Cadmiumſalze werden durch den Schwefelwaſſerſtoff mit gleicher Farbe gefällt; der Niederſchlag iſt aber ſchwerer, ſinkt ſchnell zu Boden und iſt in Ätzammoniakflüſſigkeit unauflöslich. Schwefelcadmium iſt auch in Salzſäure auflöslich, wogegen Schwefelarſen durch dieſelbe noch mehr zur Abſonderung gebracht wird. Mehr Ähnlichkeit mit dem Schwefelarſen hat das Schwefelſelen, dieß bildet gleichfalls einen zitronengelben Niederſchlag, der ſich, wie jener, in Ätzammoniak, den ätzenden Alkalien leicht auflöſt, auch durch Salzſäure noch mehr zur Abſonderung gebracht wird, ſo daß beide Niederſchläge nur durch die Prüfung vor dem Löthrohr und durch Reduktion unterſchieden werden können.

2.) *Schwefelſaures Kupferoxyd-Ammoniak* ſchlägt die Auflöſung der arſenigen S. gelblichgrün, faſt apfelgrün (Scheel'ſches Grün) nieder; ſelbſt eine Auflöſung, die nur $\frac{1}{170340}$ arſenige S. enthält, trübt ſich auf Zuſatz dieſes Reagens ſogleich und nach 5 Minuten lagert ſich ein Hauch eines blaßgrünen Pulvers ab. Freie Säuren und Alkalien machen den Niederſchlag wieder verſchwinden. Man muß dieſes Reagens aber nur in geringer Menge anwenden, damit nicht die laſurblaue Farbe deſſelben die Erkennung der grünlichen Färbung verhindere. Die Wirkung deſſelben iſt überhaupt ſehr unſicher, denn viele Stoffe heben ſeine Reaction auf Arſenik entweder ganz auf, oder ändern ſie auf mannigfache Weiſe ab. So hindert überſchüſſiges Ammoniak die Entſtehung des Niederſchlags, desgleichen auch Salmiak, der ſogar den ſchon vorhandenen Niederſchlag vom Scheeleſchen Grün wieder auflöſt unter Wiederherſtellung der blauen Farbe des ſchwefelſauren Kupferoxydammoniaks.

Fleiſchbrühe hebt die Einwirkung durchaus auf; Theeaufguß ändert die blaue Farbe ſogleich in eine dunkelbraune um, und bei Gegenwart des Brechweinſteins entſteht ſtatt des grünen ein weißer Niederſchlag. Dann entſtehen aber auch in allen Pflanzenauszügen, die freie Äpfelſäure enthalten, z. B. in einem Zwiebelabſud auf Zuſatz von ſchwefelſaurer Kupferoxydammoniakauflöſung Niederſchläge, die eine dem Scheeleſchen Grün ganz ähnliche Farbe beſitzen.

Schwefelſaures Kupferoxyd kann ebenfalls als Reagens auf arſenige Säure und auf Reinheit der Arſenikſäure von arſeniger Säure benutzt werden. Die Auflöſung der arſenigen Säure wird aber nur dann von der ſchwefelſauren Kupferoxydauflöſung gefällt, wenn ſie vorher mit Kali neutraliſirt, oder Ammoniak zugeſetzt worden iſt. Der entſtehende Niederſchlag iſt Scheeleſches Grün, der aber, wie ſchon erwähnt wurde, bei Überſchuß von Ammoniak wieder aufgelöſt wird. Eine Auflöſung, die $\frac{1}{15000}$ gebundene arſenige Säure enthält, gibt damit nach 2 Stunden noch einige Flocken.

3.) Kalkwaſſer trübt die Auflöſung der arſenigen Säure noch bei 4000facher Verdünnung und veranlaßt nach einiger Zeit einen geringen weißen Niederſchlag; bei größerem Gehalt der arſenigen Säure entſteht ſtarke milchige Trübung und flockiger Präcipitat. Derſelbe wird aber nicht allein durch jede Säure, ſondern auch durch überſchüſſige Arſeniklöſung, ſo wie durch Ammoniakſalze — phosphorſ. und kohlenſ. Ammoniak ausgenommen — wenn dieſe in der zu unterſuchenden Flüſſigkeit vorhanden ſind, wieder aufgelöſt. Im Kalkwaſſer iſt er aber unlöslich; deshalb iſt die zu prüfende Flüſſigkeit in das Kalkwaſſer, und nicht das Kalkwaſſer in jene, zu gießen. Da aber das Kalkwaſſer mit ſehr vielen andern Stoffen ebenfalls weiße Niederſchläge bildet, ſo iſt der erhaltene Präcipitat dann noch weiter zu prüfen.

4.) Silberſalpeterauflöſung fällt die arſenigſauren Salze gelb, die arſenikſauren dagegen ziegelroth. Die freie Arſenik- und arſenige Säure, die ſich in einer Flüſſigkeit aufgelöſt befinden, müſſen, wenn mit dieſem Reagens Reaktion erfolgen ſoll, vorher mit etwas Ammoniak neutraliſirt werden, von dem aber nicht zu viel hinzukommen darf, da das arſenigſaure Silberoxyd in einem Überſchuß deſſelben auflöslich iſt. Bei großer Verdünnung der Auflöſung fällt die Farbe des Niederſchlags mehr ins Weißgelbe, und $\frac{1}{256000}$ arſenige Säure wird noch durch eine ſehr bald erſcheinende leichte weiße Trübung angezeigt. Das arſenigſaure Silberoxyd färbt ſich, dem Licht ausgeſetzt, allmählig braun, aber nicht ſchwarz, wie dieß bei dem phosphorſauren Silberoxyd der Fall iſt, welches die nicht geglühten phosphorſauren Salzlöſungen mit Silberſalpeterlöſung hervorbringen und das dem arſenigſ. Silberoxyd in der Farbe gleich kommt. Da das ſalpeterſaure Silberoxyd noch durch viele andere Subſtanzen zerlegt wird und verſchiedentlich gefärbte Niederſchläge erzeugt, ſo können erſt weitere Verſuche entſcheiden, ob der Niederſchlag von der arſenigen Säure hergerührt hat. War Kochſalz in der Flüſſigkeit vorhanden, ſo läßt ſich der Einfluß deſſelben auf die anzuſtellende Prüfung dadurch beſeitigen, daß man zuerſt etwas verdünnte Salpeterſäure zuſetzt, dann Silberſalpeterlöſung zugießt, ſo lange noch ein Niederſchlag (Chlor-

ſilber, das in Salpeterſäure unlöslich iſt) erfolgt, hierauf die Flüſſigkeit mit Ammoniak neutraliſirt, wo nun bei neu hinzugeſetztem ſalpeterſaurem Silber, oder auch ſogleich, wenn Überſchuß von dieſem zugeſetzt war, die gelbe Trübung von arſenigſaurem Silberoxyd zum Vorſchein kommen wird. Das mit Ammoniak vollſtändig neutraliſirte ſaure arſenikſaure Kali wird noch in einer Flüſſigkeit, welche $\frac{1}{391680}$ davon aufgelöſt enthält, durch eine ſchwach ins Rothe ſchillernde Trübung angezeigt, bei noch größerer Verdünnung geht ſolche in die weiße Farbe über.

Andere Reagentien auf arſenige Säure und Arſenikſäure ſind noch folgende: 1.) ſchwefelſaures Eiſenoxydul, welches die mit Ammoniak neutraliſirte, arſenige Säure flockig dunkelgelb niederſchlägt, ſelbſt noch $\frac{1}{32000}$ arſenige S. durch eine leichte, gelbliche Trübung anzeigt. Das mit Ammoniak geſättigte ſaure arſenikſaure Kali wird durch dieſes Reagenz grünlichweiß gefällt. Da das ſchwefelſ. Eiſenoxydul aber mit Phosphorſäure ganz denſelben Niederſchlag gibt, auch durch die meiſten Salze, wenn auch mit veränderten Farben niedergeſchlagen wird, ſo bleibt es immer ein unſicheres Prüfungsmittel.

2.) Das mineraliſche Chamäleon, die zuletzt roth bleibende Farbe wird durch eine ſehr verdünnte Auflöſung der arſenigen S. ſogleich gelb gefärbt. Dieſelbe Erſcheinung erfolgt aber auch durch ſehr viele andere desoxydirende Subſtanzen, jedoch meiſtens weniger energiſch, iſt daher ebenfalls unzuverläſſig und nur in Verbindung mit den übrigen Reagentien zu benutzen.

3.) Salpeterſaures Queckſilberoxydul fällt die mit Ammoniak neutraliſirte arſenige Säure gelblichweiß.

4.) Blaues Jodſtärkmehl, ſo weit mit Waſſer verdünnt, daß die Auflöſung ſchön azurblau iſt, wird durch einige Tropfen der Arſenikauflöſung anfangs röthlich und endlich ganz entfärbt. Einige hinzugegoſſene Tropfen rectifizirter, durchaus keine ſchweflige Säure enthaltender Schwefelſäure ſtellt die blaue Farbe wieder her. Eine Auflöſung des Queckſilberſublimats entfärbt das blaue Jodſtärkmehl ebenfalls, allein in dieſem Fall vermag Schwefelſäure keine Wiederherſtellung der Farbe zu bewirken. Die ſchweflige Säure entfärbt jedoch ebenfalls das blaue Jodſtärkmehl und verhindert auch die Wiederherſtellung der blauen Farbe mittelſt Schwefelſäure. Außerdem entfärben noch mehrere Stoffe die Jodſtärke, als die Blauſäure, das Cyanqueckſilber, die Zwiebelabkochung u. a. m. Bei letzterer, der Zwiebelabkochung nehmlich, erſcheint die verſchwundene Farbe durch Schwefelſäure wieder, ganz ſo, wie es beim Arſenik geſchieht.

Unter allen zur Entdeckung der arſenigen Säure gebräuchlichſten Reagentien, behauptet die Hydrothionſäure mit Beihülfe von etwas Salzſäure den Vorrang; dieſer kommen die Silberauflöſung und das ſchwefelſaure Kupferammoniak nahe. Da die meiſten Reagentien für arſenige Säure dieſelbe nur im gebundenen Zuſtande als neutrales Salz anzeigen, und da öfters ebenſowohl freie Baſe, wie Säure der Reaktion hinderlich ſind, ſo muß man zuvor für die gehörige Neutraliſation der Flüſſigkeit Sorge tragen. Nur bei

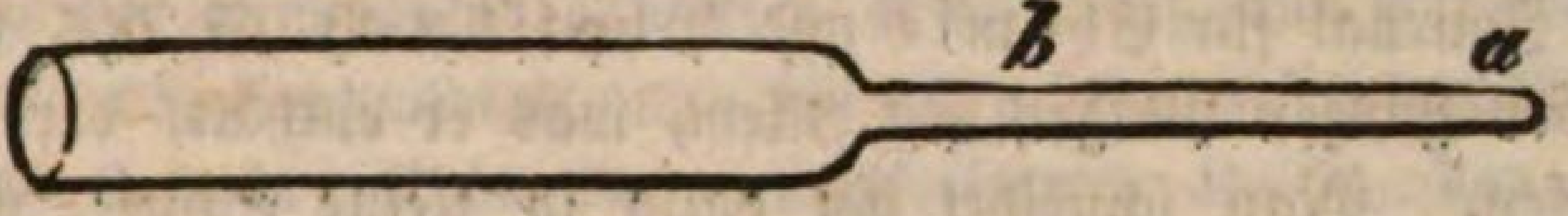
der Prüfung mit Schwefelwaſſerſtoff muß die Flüſſigkeit angeſäuert ſeyn. Das eben Geſagte gilt auch bei der Prüfung auf Arſenikſäure.

Ein ſehr wichtiges Kennzeichen aller Arſenikverbindungen iſt der ſchon mehrmals erwähnte eigene knoblauchartige Geruch, den ſie beim Verdampfen auf glühende Kohlen entwickeln. Es riechen zwar noch andere Subſtanzen ebenfalls knoblauchartig und mehr oder weniger dem Arſenik ähnlich, wie z. B. Phosphor, Stinkaſant, allein der Geruch, welchen Arſenik verbreitet, iſt ſo ausgezeichnet charakteriſtiſch, daß Jeder, der ihn einmal gerochen hat, ihn wohl nicht mit andern ähnlichen Gerüchen verwechſeln wird. Dieſer Geruch iſt ein ſo empfindliches Reagens, daß, wenn man z. B. ein kleines Stückchen Papier nimmt, das auf gewöhnliche Art mit Smalte (ein mit Kieſelerde verſetztes Oxyd eines eigenthümlichen Metalls) gebläut worden, und ſolches brennen läßt, ſodann die kohlige Maſſe ſammelt und heftig mit Reduktionsfeuer vermöge des Löthrohrs darauf bläßt, man den Geruch von der äußerſt geringen Menge Arſenik erkennt, der ſich in der Smalte befindet, wenn die Probe dem Geruchsorgan zugeführt wird. Ein von den ältern Chemikern für die Erkennung der arſenigen Säure angegebenes Merkmal war, daß ſie auf reinem, metalliſchen Kupfer einen weißen Fleck hervorbringe. Man legt zwiſchen zwei rein geſcheuerte Kupfermünzen ein Gemenge von weißem Arſenik (oder der zu unterſuchenden vorher zur Trockne gebrachten Subſtanz) und ſchwarzem Fluß, umbindet die Kupferſtücke mit einem Stahldraht und glüht ſie zwiſchen Kohlen. Das reduzirte Metall vereinigt ſich alsdann mit der mit dem Fluß in Berührung geweſenen inneren Seite der Kupferſtücke und bildet Arſenikkupfer oder ſogenanntes weißes Metall, und dieſer weiße Flecken dient dann zum Beweis des vorhandenen Arſeniks.

Mittelſt der angeführten Reagentien wird man aber nur dann ohne Schwierigkeit zu einigermaßen beweiſenden Reſultaten gelangen, wenn entweder Arſenik in Subſtanz, oder eine nicht mit andern Subſtanzen vermengte Auflöſung deſſelben zu Gebote geſtanden hat. Zum völligen Beweiſe iſt aber die Reduktion der durch die Reagentien erhaltenen Niederſchläge zu metalliſchem Arſen durchaus erforderlich, daher denn auch die Niederſchläge ſorgfältig geſammelt werden müſſen. Wenn es die Menge des gefundenen Arſeniks oder des erhaltenen Kalkniederſchlags geſtattet, ſo wird ein Verſuch vor dem Löthrohr ſchnell Auskunft geben, wo der Arſenik ſich als Metall unter Verbreitung ſeines eigenthümlichen Geruchs verflüchtigt. Bei dieſer Probe iſt es aber wegen der Flüchtigkeit der arſenigen S. nöthig, damit ſie nicht vor der Reduktion entweiche, ſie zuvor mit etwas kohlenſ. Natr. zu vermengen und dann erſt mit dem Löthrohr darauf zu blaſen. Bei größeren Quantitäten kann die Reduktion des weißen Arſeniks auf die bei Darſtellung des Arſens angegebene Weiſe vorgenommen werden, die Reduktion der durch die Reagentien erhaltenen Niederſchläge iſt aber auf die weiter unten beſchriebene Weiſe vorzunehmen. Bei ſehr kleinen Mengen von arſeniger Säure iſt das einfache Reduktionsverfahren nach Berzelius zu befolgen. Eine Glasröhre von z. B. $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmeſſer wird an dem einen Ende zu einer feinen

2 bis 3 Zoll langen, Spitze ausgezogen, welche inwendig nicht weiter ſeyn darf, als ohngefähr die Dicke einer ſtarken Stricknadel beträgt, und am Ende zugeſchmolzen wird.

Fig. I.



Das Arſenikkorn wird nach a gebracht und ein feiner Splitter von der Löthrohrkohle in die Röhre bis nahe an den Boden hineingeſchoben, indem Berz. es für beſſer hält, ſich eines zuſammenhängenden langen Splitters von Kohle zu bedienen, als Kohlenpulver zu gebrauchen, weil dieſes ſich immer in der Röhre aufſchiebt. Man erhitzt über einer Spirituslampe die Stelle der ſchräg gehaltenen Röhre, wo die Kohle liegt, bis dieſelbe glüht, und führt dann auch das Ende der Röhre, wo die arſenige S. liegt, in die Flamme, wobei die Säure gasförmig bei der glühenden Kohle vorbeikommt, reduzirt wird und vorn in der kalten Röhre condenſirtes metalliſches Arſen gibt. Wenn die Menge des reduzirten Arſens gering iſt, ſo wird die Röhre etwas von der Stelle entfernt, wo die Flamme gewirkt hat, nur ſchwarz. Man führt nun vorſichtig die Röhre nahe der ſchwarzen Stelle in die Flamme und treibt das Sublimat zu einem ſchmalen Ringe zuſammen, der dann metalliſch glänzend wird. Da der geringe Durchmeſſer der Röhre allen Luftwechſel verhindert, ſo kann nichts vom Metall wieder oxydirt werden. Auf dieſe Weiſe hat Berzelius ohne Zweideutigkeit das metalliſche Arſen ſichtbar gemacht aus Quantitäten von Arſenik, für welche feine Wagen keinen ſichtbaren Ausſchlag gaben. Um das ſublimirte Arſen am Geruch erkennen zu können, ſchneidet man die Röhre an der Stelle, wo das Metall ſitzt, ab, faßt dieſes Stück mit der Zange und erhitzt es in der Flamme der Lampe, während man die Naſe in einigem Abſtande darüber hält.

Bei Unterſuchung einer Leiche auf Vergiftung iſt der Inhalt des Magens und Zwölffingerdarms zu unterſuchen, ob ſich etwa Arſenik in Subſtanz darin befindet. Durch Abſetzenlaſſen und Schlemmen des Abſatzes läßt ſich derſelbe leicht finden und mit den Reagentien prüfen. Da bei Vergiftungen der Arſenik meiſtens in Subſtanz gegeben wird, und derſelbe ſehr ſchwerauflöslich iſt, ſo iſt vorzüglich darauf zu ſehen, ihn in feſter Form aufzufinden. Beſonders ſind die dunkeln roth gefärbten Flecken des Magens ꝛc. ſorgfältig zu unterſuchen, und findet ſich nur ein Körnchen weißer Arſenik, ſo läßt ſich daraus auf die vorhin beſchriebene Weiſe das Metall reguliniſch darſtellen.

Iſt die Vergiftung mit aufgelöſtem oder ſehr fein gepulvertem weißen Arſenik geſchehen, ſo iſt das Aufſuchen der feſten arſenigen Säure ohne Erfolg, und wenn man den Magen ſammt den Eingeweiden mit Waſſer auskocht, ſo wird eine ſehr dunkelgefärbte Flüſſigkeit erhalten, in welcher die durch die Reagentien entſtehenden Niederſchläge keine richtigen Reſultate liefern können. Es ſind zwar mehrere Mittel vorgeſchlagen worden, um auch ge-

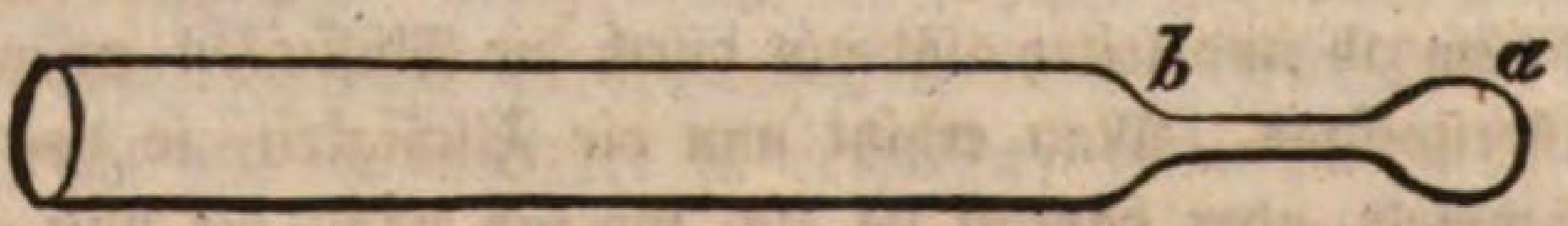
färbte Flüſſigkeiten zur Prüfung mit den Reagentien tauglich zu machen, aber es iſt der Zweck nur ſehr unvollkommen zu erreichen geweſen; denn die Flüſſigkeiten bleiben gewöhnlich noch ſo gefärbt, daß die durch die Reagentien hervorgebrachten Farben nicht zu unterſcheiden ſind. Wenn ſich daher bei der Obduktion kein Arſenik in Subſtanz vorgefunden hat, ſo iſt es nach Roſe (Gehlens Journal für Chemie und Phyſik 2 B. S. 665 1806) am gerathenſten, den ganzen Magen mit Allem, was er enthält, der Unterſuchung zu unterwerfen. Man ſchneidet ihn dann in kleine Stücke, und kocht ihn nebſt dem ganzen Inhalt mit einer hinreichenden Menge deſtillirtem Waſſer in einer irdenen oder porzellanen Schale aus, wozu, je nachdem man eine größere oder kleinere Quantität zu bearbeiten hat, 2 bis 4 Drachmen kauſtiſches Kali geſetzt werden. Den erhaltenen Brei gießt man auf einen Durchſchlag, kocht das Zurückgebliebene noch einmal mit der Hälfte Waſſer aus, und thut die durchgeſeihte Brühe zu der erſten hinzu. Durch dieſes Verfahren iſt aller Arſenik mit Hülfe des zugeſetzten Kali aufgelöſt worden, er mag in den Falten des Magens ſich verſteckt gehabt haben, oder mit andern Subſtanzen vermengt geweſen ſeyn. Durch eben dieſen Zuſatz iſt aber auch zugleich die Farbe der Brühe noch dunkler, und die Prüfung vermittelſt der Reagentien noch ſchwieriger geworden. Es muß deshalb der Arſenik abgeſondert und iſolirt daraus dargeſtellt werden. Die dunkelbraune Flüſſigkeit wird daher bis zum Kochen erhitzt und ſo lange mit kleinen Portionen Salpeterſäure verſetzt, bis ſie eine helle Farbe angenommen, und ſich alles darin befindliche Fett abgeſchieden hat. Sie wird dann noch heiß filtrirt, nachher beinahe, aber nicht gänzlich, mit kohlenſaurem Kali geſättigt und bis zum Kochen erhitzt, um alle Kohlenſäure zu verjagen, dann ſetzt man ihr ſo lange klares Kalkwaſſer (kochend heißes Kalkwaſſer anzuwenden iſt nicht zweckmäßig, da dieſes weniger Kalk enthält, als das in der Kälte bereitete) zu, als ſich noch ein Niederſchlag zeigt. Die Salpeterſ. zerſtört bei dieſem Verfahren die in der Flüſſigkeit befindlichen thieriſchen Stoffe, während der Arſenik unverändert (als arſenige oder Arſenikſ.?) aufgelöſt bleibt und dann durch Kalkerde als ein unauflösliches (ſchwerauflösliches!) Salz gefällt, und ſo von den organiſchen Subſtanzen, mit denen er vorher verbunden war, getrennt wird. Der gut ausgeſüßte und getrocknete Niederſchlag wird nun mit dem 4ten Theil ausgeglühtem Kohlenpulver und mit dem gleichen Gewicht trockner (verglaſter) Boraxſäure zuſammengerieben, das Gemenge in eine ganz kleine beſchlagene gläſerne Retorte mit gut anſchließender Vorlage oder, was beſſer iſt, in eine, an einem Ende zugeſchmolzene, gläſerne Röhre gelegt und über Kohlen allmählig bis zum Glühen erhitzt. War in dem Niederſchlag arſenigſ. Kalkerde enthalten, ſo treibt die Boraxſäure die arſenige S. aus, die durch die Kohle zu Arſenikmetall reduzirt wird und ſich in dem Hals der Retorte oder in der gläſernen Röhre etwas über der glühenden Miſchung ſublimirt. Das Metall erſcheint da mit Metallglanz, oder, wenn die Quantität ſehr gering war, als ein grauer Anflug, der, mit einem Stückchen Papier herausgenommen, Metallglanz annimmt, wenn das Papier mit einem glat-

ten harten Körper gerieben wird. Zündet man das Papier an oder legt es auf eine glühende Kohle, ſo empfindet man ſogleich den Geruch des verdampfenden Arſens. Veſt hat als zweckmäßig empfohlen, bei der Sublimation des Arſeniks nach Roſe's Art auf die Röhre, worin dieſelbe geſchieht, einen Stöpſel von geſchlagenem Kupfer (falſchem Golde) zu ſetzen. Dieſer wird wenigſtens auf der nach unten gekehrten Seite weiß und zerreiblich werden. Strohmeier (Ph. Centralblatt 1830 S. 383) bedient ſich zur Reduktion des arſenigſ. Kalks ſtatt der Kohle des ſauerkleeſauren Kalks, den er im Überſchuß zuſetzt und in einer möglichſt engen mit einer Kugel verſehenen Glasröhre glüht. Berzelius erinnert, bei der Roſe'ſchen Probe werde durch Kalkwaſſer faſt immer ein Niederſchlag erhalten, die Flüſſigkeit möge arſenige Säure halten, oder nicht, welcher Niederſchlag dann theils phosphorſaure Kalkerde, theils eine Verbindung von Kalk mit thieriſchen Stoffen iſt. Die Beimiſchung eines organiſchen Stoffes in dem Niederſchlag bemerkte auch der Verfaſſer, als er im Jahr 1809 in Gemeinſchaft mit dem Apotheker Gummi in Kulmbach den Auftrag erhielt, bei 3 Leichen, die ſchon über 1 Jahr lang in der Erde gelegen hatten, die chemiſche Unterſuchung vorzunehmen. Der aus dem Niederſchlag gewonnene Sublimat beſtand aus einem rußartigen Anflug, der mit brenzlichem Öl verunreinigt war. Salpeterſäure löſte daraus den Arſenik auf, und der jetzt aufs neue gefällte arſenigſ. Kalk gab nun bei der Reduktion reines metalliſch glänzendes Arſenmetall.

Berzelius behandelt die Contenta des Magens ebenfalls mit Kali, überſättigt die Flüſſigkeit aber mit Salzſäure, filtrirt, dampft dieſelbe zu einem geringern Volum ab und leitet alsdann durch die Flüſſigkeit einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas. Man erhitzt nun die Flüſſigkeit, ſo daß der Niederſchlag ſich ſammelt, oder dampft ſie ein, wo ſich dann die nun ganz hell gewordene Flüſſigkeit ſehr gut durchs Filtrum trennen läßt. Iſt die Vergiftung nicht durch arſenige Säure, ſondern durch Arſenikſäure bewirkt worden, ſo muß man in die mit etwas concentrirter Salzſäure ſauer gemachte Flüſſigkeit lange und anhaltend das Schwefelwaſſerſtoffgas einſtrömen, und dann dieſelbe längere Zeit an der Luft ruhig ſtehen laſſen, da oft, wenn nur wenig Arſenikſäure (oder auch arſenige S.) vorhanden iſt, die geringe Menge des erzeugten Schwefelarſens oft erſt nach einigen Tagen ſich ausſcheidet. Sollte die Menge des Schwefelarſens ſo gering ſeyn, daß es nicht vom Filter abgenommen werden kann, ſo löſt man es in Ätzammoniak auf und verdampft dieſe Auflöſung in einem Uhrgläschen, auf welchem das Schwefelarſen zurück bleibt und dann gut geſammelt werden kann. Wakenroder (Central-B. 1830. S. 380) empfiehlt, mit Salzſäure auszukochen und dann durch anhaltend in die Flüſſigkeit geleitetes Chlorgas die aufgelöſten organiſchen Stoffe niederzuſchlagen, bis zur Extraktdicke abzudampfen, wobei der größte Theil der Salzſäure ſich verflüchtigt, und die durch dieſelbe aufgelöſte organiſche Materie beim Übergießen mit Waſſer nicht wieder aufgenommen wird, wieder Chlorgas hineinzuleiten, und dieſes Verfahren zu wiederholen. Aus der vollkommen klaren, faſt waſſerhellen Flüſſigkeit wird dann durch Schwe-

felwaſſerſtoffgas die gebildete Arſenikſäure unter den vorangeführten Vorſichtsmaßregeln als Schwefelarſen ausgefällt. Mengt man etwas von dem erhaltenen Schwefelarſen mit ein wenig geglühtem kohlenſ. Natrum und behandelt das Gemeng mit dem Reduktionsfeuer vor dem Löthrohr, ſo entwickelt ſich durch das Blaſen der nicht zu verkennende Geruch des Arſens. Zur Darſtellung des metalliſchen Arſens aus dem Schwefelarſen hat Berzelius mehrere Methoden empfohlen. Das Schwefelarſen wird entweder in ein wenig Königswaſſer aufgelöſt, bis alles Arſen in Arſenikſäure verwandelt iſt, die Flüſſigkeit vom Schwefel abgeſchieden, bei gelinder Wärme eingetrocknet, dann der Rückſtand in einigen Tropfen Waſſer aufgelöſt und mit Kalkwaſſer im Überſchuß verſetzt. Oder noch beſſer, man verpufft das Schwefelarſen mit Salpeter, indem man erſteres nach und nach in kleinen Portionen auf Salpeter wirft, welcher in einer an dem einen Ende zugeblaſenen Röhre ſich im geſchmolzenen Zuſtand befindet. Das Schwefelarſen oxydirt ſich mit einigem Aufbrauſen, worauf das übrigbleibende Salz, aus ſchwefelſaurem und arſenikſaurem Kali beſtehend, in ſo wenig Waſſer als möglich aufgelöſt, die Auflöſung mit Kalkwaſſer im Überſchuß verſetzt und zum Kochen erhitzt wird, wo ſich der arſenikſaure Kalk beſſer ſammelt, der hierauf der Reduktion zu unterwerfen iſt. Der arſenikſaure Kalk (oder auch der arſenigſ. Kalk) wird hiezu mit friſch geglühtem Kohlenpulver vermengt und in eine Glasröhre von nachſtehender Form gebracht:

Fig. II.



ſo daß das Gemenge in a zu liegen kommt. Die Röhre wird zuerſt gelind zur Verjagung aller Feuchtigkeit, welche das Gemenge eingeſogen haben könnte, von oben nach unten zu erhitzt, und hierauf wird der Boden a in die Löthrohrflamme gebracht, bis zum anfangenden Schmelzen des Glaſes. Die Arſenikſäuren werden reducirt, und das Metall ſammelt ſich in dem ſchmalen Stück b an, wo es über eine ſo geringe Fläche verbreitet iſt, daß auch die geringſte Menge erkannt werden kann. Schwefelarſenik, der nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Gran wiegt, iſt hinreichend, um eine entſcheidende Reductionsprobe zu geben; ja der arſenikſaure Kalk, welcher von $\frac{1}{4}$ Gr. Schwefelarſenik erhalten wird, kann, wenn er wohl aufgeſammelt wird, zu 3 Reductionsproben hinreichen. Um das von der Feuchtigkeit der Maſſe herrührende Umherſpritzen zu vermeiden, muß ſowohl der Kalkniederſchlag, als die Kohle vorher gehörig ausgetrocknet werden, desgleichen auch die Röhre vollkommen trocken ſeyn; vorzüglich hält der arſenikſaure Kalk die Feuchtigkeit hartnäckig zurück, welche dann veranlaßt, daß die kohlige Maſſe nach der Seite hingetrieben wird, wo ſich der Arſenik anlegen ſoll, und die Reduction gelingt dann ſelbſt bei der faſt bis zum Schmelzen des Glaſes erhöhten Temperatur nicht. Nimmt man Boraxſäure zur Reduction zu Hülfe, wo dann dieſelbe leichter von ſtat-

ten geht, ſo muß die Boraxſäure zuvor auf der Kohle zur Kugel geſchmolzen und dann mit dem Kalkniederſchlag und wenig Kohle vermengt werden. Zur Probe iſt dann nur die Flamme der Spirituslampe ohne Löthrohr nöthig. Das Schwefelarſen ſelbſt kann auf die Weiſe reducirt werden, daß man eine ganz kleine Menge deſſelben auf den Boden einer ausgezogenen Röhre bringt, hierauf 1 Zoll langes Stück Stahldraht (Clavierſaite Nr. 11) hinein legt, ſo daß es gerade das Schwefelarſen berührt. Der Stahldraht iſt dann durch Erhitzen der Röhre über einer Spirituslampe glühend zu machen, und die Hitze allmählig ſo zu verſtärken und zu leiten, daß der Schwefelarſenik in Dampfgeſtalt langſam über das glühende Eiſen ſtreicht. Man erhält Schwefeleiſen und ſich ſublimirendes metalliſches Arſen. Dieſer Verſuch gelingt jedoch öfters nicht, da es von höchſt unbedeutenden Umſtänden, die man nicht in ſeiner Gewalt hat, abhängt, ob das Arſen abgeſchieden wird, oder ob es mit dem Schwefeleiſen in Verbindung bleibt. Die Gegenwart des Arſens kann zwar immer dadurch entdeckt werden, daß, wenn man den Eiſendraht in der offnen Luft erhitzt, der Arſenikgeruch bemerkt wird; aber dieß kann doch unſicher ſeyn. Berzelius hat daher ein anderes ſicheres Verfahren zur Reduction des Schwefelarſens (Jahresbericht 8. Jahrgang. S. 130) angegeben: Man knetet das Schwefelarſen wie gewöhnlich bei den Löthrohrproben mit überſchüſſigem, kohlenſaurem Natr. und etwas Waſſer zuſammen, und legt es in eine an dem einen Ende zur Dicke einer Stricknadel ausgezogenen und an beiden Enden offenen Glasröhre. Da es ſchwer iſt, daſſelbe auf die richtige Stelle in der Röhre zu legen, ſo ſtreicht man die feuchte Maſſe von der Meſſerſpitze, womit man ſie gemiſcht hat, auf ein kleines Stück einer ausgezogenen Glasröhre, und ſchiebt dieſes bis auf 1 Zoll Entfernung von dem ausgezogenen Ende in die Röhre hinein. Sie wird nun gelinde erhitzt, ſo daß das Schwefelarſen mit dem Natrumſalz zuſammenſchmilzt. Hierauf leitet man die Röhre in einen ſchwachen Strom von Waſſerſtoffgas, welches zuvor über Chlorcalcium geſtrichen iſt, und ſobald die Luft ausgetrieben iſt, erhitzt man die nun aus arſenikſchwefligem Salz beſtehende Maſſe mit der Flamme einer Spirituslampe bis zum völligen Glühen, was man zuletzt noch mit Hülfe des Löthrohrs verſtärken kann. Das Arſen wird vom Waſſerſtoff (indem ſich waſſerſtoffſchwefliges Schwefelnatrium bildet) reduzirt und ſetzt ſich in dem kalten Theil der Röhr ab, woraus es allmählig durch die Flamme in den ausgezogenen Theil der Röhre getrieben werden kann, wo es ein metalliſch glänzendes Anſehen erhält. Ein anderes einfaches Verfahren iſt folgendes: Auf der Spitze eines Platindrahts, wie man dergleichen bei Löthrohrverſuchen gebraucht, ſchmelze man bei ganz gelinder Wärme die Schwefelarſen enthaltende Probe mit kohlenſ. Natr. zuſammen, ſo nehmlich, daß von dem Schwefelarſen nichts verflüchtigt werde. Nachdem das Aufbrauſen vorüber iſt, nimmt man die Probe ab, was von dem Platindraht leicht geſchehen kann — von einer Glasröhre, auf welcher das Zuſammenſchmelzen auch geſchehen kann, läßt ſich die Probe nicht ſo gut abnehmen — bringt ſie in einen kleinen, erwärmten Mörſer, miſcht ſie mit etwas friſch ausgeglühtem Kohlenpulver zuſammen,

ſchüttet das Gemeng ſogleich in eine trockne ausgezogene Glasröhre und bewirkt auf die bekannte Weiſe die Reduktion. Liebig (Pogg. Ann. XIII. S. 433) hat noch folgende ſichere Methode angegeben: Das Schwefelarſen iſt ſcharf zu trocknen und auf den Boden einer ausgezogenen Glasröhre zu bringen; auf daſſelbe ſchüttet man eine 2—3 Linien hohe Schicht von friſch verkohltem, weinſteinſaurem Kalk, ohne es damit zu mengen, erhitzt dann erſt den Theil der Glasröhre mit dem Fluß und dann das Übrige abwärts, wobei man die Alkoholflamme mittelſt des Löthrohrs verſtärkt.

Wohl zu berückſichtigen iſt aber bei allen den bisher beſchriebenen Prüfungsmethoden, daß man keine Reagentien anwendet, die ſelbſt Arſenik enthalten, mit welchem man in der neuern Zeit ſo viele Stoffe verunreinigt gefunden hat. Salzſäure, Schwefelſäure ꝛc. müſſen daher vor ihrer Anwendung erſt ſelbſt, wie bei jedem einzelnen Stoff angegeben worden, geprüft werden, ob ſie frei von Arſenik ſind.

Nach Smitson bildet eine arſenikhaltige Subſtanz mit Salpeter geſchmolzen, arſenikſaures Kali, deſſen Auflöſung mit Silberſalpeter einen ziegelrothen Niederſchlag gibt. Darauf gründet ſich auch das im Archiv des Ap. Verein 1. B. S. 176 beſchriebene Verfahren, den Arſenik in gefärbten thieriſchen Flüſſigkeiten aufzufinden. Man kocht nach der Roſ. Methode den zu unterſuchenden Stoff mit Waſſer, welches Kali enthält, und ſättigt die Flüſſigkeit mit Salpeterſäure. Sie wird zur Trockne gebracht, mit etwas Säure überſetzt und verbrannt. Es bildet ſich Arſenikſäure, die an das Kali tritt, und man erhält beim Übergießen des Rückſtandes mit deſt. Waſſer eine klare Auflöſung von arſenikſaurem Kali und kohlenſ. Kali, aus welcher dann das Arſen auf eine der vorbeſchriebenen Weiſen rein dargeſtellt werden kann. Iſt die Verpuffung kunſtmäßig und langſam geleitet worden, ſo iſt kein Verluſt von entweichendem Arſen zu befürchten; nur eine übereilte Verbrennung zerſtreut etwas Arſen und verbreitet Knoblauchsgeruch.

Behandelt man nach Taufflieb (Buch. Rep. 49. B. S. 100) eine gefärbte ſchleimige Flüſſigkeit, worin arſenige Säure aufgelöſt iſt, mit einer Auflöſung des Zinkoxyds in Ätzkalilauge, ſo verbindet ſich das Zinkoxyd mit der organiſchen Materie und bildet damit ſogleich einen unauflöslichen Niederſchlag; die arſenige Säure bleibt mit Kali verbunden vollſtändig in Auflöſung, welche ſich leicht filtriren oder vom Niederſchlag abgießen läßt, ſo daß man durch dieſes Verfahren im Stande iſt, eine ſehr kleine Quantität Arſenik auszumitteln. Wenn auch Zinkoxyd-Kali mit aufgelöſt bleibt, ſo bringt dieſes keinen Nachtheil; denn man verſetzt dieſe Solution mit Salzſäure im Überſchuß und fällt dann erſt das Arſen mit Schwefelwaſſerſtoffgas, das man gasförmig hineinleitet, indem bekanntlich aus einer ſtark ſauren Solution das Zink vom Schwefelwaſſerſtoff nicht gefällt wird. Anſtatt der Auflöſung des Zinkoxyds in Ätzlauge kann man eben ſo gut eine Auflöſung von Zinkvitriol nehmen, und nachdem die ſchleimige Flüſſigkeit damit vermiſcht iſt, Ätzlauge im Überſchuß hinzufügen, wodurch gleichfalls eine Fällung der organiſchen Materie und Bildung von auflöslichem, arſenigſaurem Kali erzweckt

wird. Zur Zerlegung des Schwefelarſens bedient ſich Tauffließ des Silbers und befolgt folgendes Verfahren: Das Schwefelarſen wird in eine unten zugeſchmolzene Glasröhre von etwa 3 Zoll Länge gebracht und mittelſt eines Stäbchens ein kleines Stückchen Blattſilber, welches man zuvor auf das kleinſte Volum zuſammengerollt hat, hineingeſchoben, ſo daß das Schwefelarſen damit bedeckt wird. Erhitzt man hierauf über der Spirituslampe das unten zugeſchmolzene Ende der Röhre zum Glühen, ſo bildet ſich Schwefelſilber und über demſelben legt ſich ein dunkelgrauer, metalliſch glänzender Ring von Arſenikkönig an. Buchner macht dabei darauf aufmerkſam, daß, um ein ſicheres Reſultat zu gewinnen, es nöthig ſey, ein richtiges Verhältniß von Schwefelarſen und Silber zu nehmen; denn bei einem zu geringen Verhältniß von Silber ſublimirt ſich auch Schwefelarſen, und bei zu viel Silber erfolgt auch Bildung von Arſenſilber neben Schwefelſilber, ſo daß ſich dann vielleicht gar kein Arſen ſublimirt. Um alſo in ſolchen Fällen das richtige Verhältniß zu treffen, vorausgeſetzt, daß die Menge des Schwefelarſens groß genug iſt, um gewogen zu werden, ſind ſtöchiometriſche Tafeln, wie ſie Dulk geliefert hat, ſehr bequem, um ſogleich zu ſehen, wie viel ein Gewicht des gelben Schwefelarſens Silber erfordert, um in ſublimirbares Arſenmetall verwandelt werden zu können.

Will man das Schwefelarſen nicht in metalliſches Arſen, ſondern in arſenige Säure verwandeln, ſo braucht man nur ſtatt metalliſchen Silbers Silberoxyd zu nehmen; es ſublimirt ſich dann bei mäßiger Glühhitze arſenige Säure in kleinen octaëdriſchen Kryſtallen. Arſen in Schwefel oder in irgend einer Schwefelverbindung kann durch den Geruch erkannt werden, wenn man eine kleine Silbermünze glühend macht, und mittelſt einer Federmeſſer-Spitze etwas weniges von dem zu prüfenden Schwefel darauf bringt, worauf ſogleich ein ſchwarzer Fleck von Schwefelſilber entſteht, während, wenn Arſen vorhanden war, dieſer durch einen weißen Rauch und durch den Geruch leicht zu erkennen iſt. Dieſer Probe kann daher auch der Goldſchwefel und der Kermes unterworfen werden, um die Gegenwart des Arſens in dieſen Präparaten auszumitteln.

Bei Vergiftungen durch Schwefelarſen muß man ſuchen, das im Waſſer unlösliche Gift in Subſtanz ſelbſt zu gewinnen, was durch vorſichtiges Schlemmen bewirkt werden kann. Iſt die Flüſſigkeit zu ſchleimig, ſo iſt ſie mit Salpeterſäure zu kochen, wodurch die organiſchen Stoffe zerſetzt, und das Schwefelarſen in arſ. S. verwandelt wird. Man kann auch Alles zur Trockne verdampfen und den erhaltenen Rückſtand mit Salpeter verpuffen, wobei der Schwefelarſen in Arſenikſ. übergeht, die mit dem Kali des zerſtörten Salpeters arſenikſaures Kali bildet. Das ſicherſte Gegenmittel bei Vergiftung mit arſeniger Säure iſt das Eiſenoxydhydrat. Eine Auflöſung von arſ. S. wird durch reines, friſch gefälltes und in Waſſer ſuſpendirtes, Eiſenoxydhydrat ſo vollſtändig gefällt, daß ein Strom Schwefelwaſſerſtoffgas in der abfiltrirten und mit etwas Salzſ. verſetzten Flüſſigkeit keine Spur von arſeniger Säure mehr anzeigt. Deßgleichen ändert Eiſenoxyd mit einigen Tro-

pfen Ammoniak verſetzt und mit ſehr fein zerriebener arſeniger S. gelinde digerirt, dieſe letztere ſehr bald in völlig unauflösliches baſiſch arſenigſaures Eiſenoxyd um.

Aurum. Gold.

Das Gold findet ſich meiſtens gediegen in großer Menge und an ſehr vielen Orten. Vorzüglich iſt es im ſüdlichen Amerika, im Innern von Afrika und am Ural zu Hauſe, wo es in Körnern von verſchiedener Größe, oft in Maſſen von mehreren Pfund, mit Quarz oder Sand und Erde gemengt, angetroffen wird. In geringer Menge iſt das Gold bisweilen in Schwefelmetallen, z. B. in Bleiglanz und vorzüglich in Schwefelkies enthalten, auch im Sande einiger Flüſſe iſt es ſparſam oder reichlicher zerſtreut angetroffen worden.

Da das meiſte Gold gediegen gefunden wird, ſo iſt ſeine Gewinnung ſehr einfach. Aus Golderz, welches durch Pochen und Waſchen von der Bergart geſchieden iſt, wird es durch bloßes Schmelzen mit Borax und andern die beigemengte Steinart in Fluß bringenden Mitteln geſchieden. Minder reiche Golderze werden mit Blei zuſammengeſchmolzen, worauf das Blei durch Abtreiben von dem Gold getrennt wird. Der goldhaltige Sand der Flüſſe (bei dem das Pochen wegfällt) iſt nach dem Schlemmen auf gleiche Weiſe zu behandeln. Erze, welche ſo viel Gold enthalten, die Koſten der Amalgamation zu tragen, werden am vortheilhafteſten ohne vorhergehendes Waſchen mit Queckſilber behandelt, und dieſes dann durch Deſtillation wieder von dem Goldamalgam geſchieden.

Das mit Silber oder Kupfer verbundene Gold kann auf dem trocknen Wege (in Guß und Fluß) durch Schwefel von dieſen Beimengungen befreit werden, indem man das zerfeilte oder zu feinen Spähnen zerſchnittene Metall mit dem 4ten Theil ſeines Gewichts Schwefel vermengt, und das Ganze zum Fluß bringt. Der Schwefel verbindet ſich mit dem Silber oder Kupfer, und das abgeſchiedene Gold befindet ſich dann unter dem Schwefelmetall; es muß aber, da es noch nicht rein iſt, noch weiter nach andern Methoden gereinigt werden. Auf demſelben Wege leiſtet dieſes das Gießen des Goldes durch Schwefelantimon, wo man das Gold mit doppelt ſo viel Schwefelantimon zuſammenſchmilzt; der Schwefel des letztern nimmt die fremden Metalle auf und erzeugt das ſich oben auf ſetzende Plachma, das Gold aber, mit dem Antimon vereinigt, ſinkt nieder. Jenes Plachma wird durch den Schlag des Hammers abgeſondert und von der aus Gold und Antimon beſtehenden Maſſe das Antimon durch Verblaſen im Fluſſe, wobei es ſich in weißen Dämpfen verflüchtigt, geſchieden. Das zurückbleibende Gold iſt dann noch mit etwas Borax und Salpeter zu ſchmelzen. Auf dem naſſen Wege reinigt man das Gold durch die Scheidung durch die Quart, indem man es der Wirkung von erſt ſchwacher, dann ſtarker und erhitzter Salpeterſäure ausſetzt, welche das Silber löſt und das Gold faſt ganz rein zurückläßt. Soll aber die Scheidung vollſtändig erfolgen, ſo muß das Sil-

ber in dem Gemiſche das Übergewicht haben, weil ſonſt die Silbertheilchen durch das Gold ſo geſchützt werden, daß die Auflöſung nur unvollkommen geſchieht. Das beſte Verhältniß iſt 3 Theile Silber gegen 1 Theil Gold. Iſt dieß bei dem zu ſcheidenden Gold nun nicht der Fall, ſo wird es vorher mit ſo viel Silber zuſammen geſchmolzen, daß jenes Verhältniß ſtatt findet. Das Metallgemiſch iſt dann in dünne Bleche zu ſchlagen, oder in Röllchen zu bringen, die in einem gläſernen Kolben mit 3= bis 4mal ſo viel reiner mäßig ſtarker Salpeterſäure zu übergießen ſind und wobei die Auflöſung durch gelinde Wärme unterſtützt werden muß. Hat die Einwirkung der Säure auf das Metall aufgehört, ſo iſt die Silberauflöſung von dem Golde abzugießen, und daſſelbe noch mit etwas ſtärkerer Säure kochend zu behandeln, damit alles Silber aufgelöſt wird. Man gießt dann die Säure wieder ab, wäſcht das zurückbleibende Gold mit reinem Waſſer ab, und trocknet es behutſam. Durchs Ausglühen auf einem Scherben oder Schmelzen in einem Tiegel erhält das Gold ſeinen vollkommenen Metallglanz wieder. Aus den ſilberhaltigen Flüſſigkeiten, die auch das im Gold gegenwärtige Kupfer enthalten, kann das Silber durch eine Kochſalzauflöſung niedergeſchlagen, und aus dem Niederſchlag (Hornſilber) auf die bei Argentum beſchriebenen Verfahrungsarten das reguliniſche Silber dargeſtellt werden. Das Kupfer bleibt dabei in der Auflöſung zurück. Auch durch die Scheidung mit Königswaſſer, wo ein Gemiſch mit vorwaltendem Golde mit einer Miſchung aus 2 Theilen Salzſäure und 1 Theil Salpeterſäure (Königswaſſer) behandelt und aus der Auflöſung durch Eiſenvitriol das Gold ausgeſchieden wird, läßt ſich reines Gold darſtellen. Es wird auf letztere Weiſe ganz chemiſch rein gewonnen, wenn man die von dem ausgeſchiedenen Hornſilber hell abgegoſſene Goldauflöſung mit einer kalt bereiteten concentrirten Auflöſung des ganz reinen Eiſenvitriols (12 Th. Eiſenvitriol auf 1 Th. Gold) verſetzt, das ausgeſchiedene braune Goldpulver mit etwas verdünnter Salzſäure kalt digerirt, um etwa mit gefälltes Eiſenoxyd zu entfernen, es dann mit Waſſer abwäſcht, trocknet oder in einem Tiegel mit etwas Borax und Salpeter zuſammenſchmilzt. Wenn ſilber= und kupferhaltiges Gold in Königswaſſer aufgelöſt wird, ſo entſtehen Chlormetalle, von denen ſich das Chlorgold und Chlorkupfer in dem im Königsw. vorhandenen Waſſer auflöſen, das Chlorſilber aber als darin unauflöslich ungelöſt zurückbleibt. Kommt nun dieſe Auflöſung mit Eiſenvitriol zuſammen, ſo entzieht ein Antheil des Eiſenoxyduls im Eiſenſalz, ſeinen Sauerſtoff an den andern Theil des Oxyduls abſetzend, und dieſes in Oxyd verwandelnd, dem Golde — aber nicht dem Kupfer — das Chlor, wodurch das Gold metalliſch gefällt und Chloreiſen und ſchwefelſaures Eiſenoxyd gebildet werden.

Das Gold iſt das edelſte Metall und an Glanz und Farbe das ſchönſte und vorzüglichſte unter allen. Im zuſammenhängenden Zuſtande iſt die Farbe des Goldes gelb (röthlich gelb), in Pulvergeſtalt braun, das ſich eben aus einer ſehr verdünnten Goldauflöſung durch Zuſatz von Eiſenvitriol ausſcheidende und in der Flüſſigkeit ſich vertheilende, feinpulverige aber erſcheint mit blauer Farbe und das feingeſchlagene Blattgold zeigt eine grüne Farbe. Seine

Dichtigkeit iſt ſehr groß, und nach der Platina iſt es der dichteſte unter allen bekannten Stoffen. Das ſpec. G. deſſelben iſt im geſchmolzenen Zuſtande 19,2, im gehämmerten 19,3 bis 19,4. In Stärke, Härte und Elaſticität ſteht es dem Silber nach, dem Zinn und Blei aber vor. Wegen ſeiner geringen Elaſticität hat es wenig Klang. Es iſt das ductilſte Metall, und ſeine Dehnbarkeit hat beinahe keine Grenzen. Ein Gran Gold läßt ſich zu einem 500 Fuß langen Drahte ausziehen, und man ſchlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht noch weiter, wenn man einen Silbercylinder mit Gold überzieht, und dieſer nun zum feinen Draht ausgezogen wird. Es wird zwar beim fortgeſetzten Hämmern und Dehnen allmählig etwas ſpröd, erhält aber durch das Ausglühen ſeine vollkommene Geſchmeidigkeit bald wieder. Es iſt ſehr ſtrengflüſſig und erfordert zum Schmelzen die anfangende Weißglühhitze (ohngefähr + 564° R.), ſchmilzt daher ſchwerer, als Silber und Kupfer. Im Fluſſe zeigt es auf der Oberfläche eine grünliche Farbe; wenn es aus dem Fluſſe langſam erkaltet, ſo kryſtalliſirt es in kurzen 4ſeitigen Pyramiden. Es iſt ſehr feuerbeſtändig und kann, wie ſchon Kunkel beobachtete, Monate lang im glühenden Fluſſe erhalten werden, ohne etwas beträchtliches an Maſſe zu verlieren. Selbſt der Zuſatz flüchtiger Metalle, z. B. des Antimons, Queckſilbers, macht es nicht flüchtig; wenn es aber im Focus eines ſtarken Brennglaſes oder in der durch Sauerſtoffgas angefachten Flamme geſchmolzen wird, ſo verflüchtigt es ſich endlich doch, ſo daß eine ſilberne Scheibe einige Zoll über das fließende Gold gehalten, deutlich vergoldet wird.

Das Gold beſitzt weder Geruch noch Geſchmack, auch nicht, wenn es zerrieben oder erhitzt wird. Waſſer wirkt ſelbſt in der Glühhitze nicht auf das Gold; auch verändert es ſich weder an trockner, noch an feuchter Luft. Das gewöhnlich verarbeitete Gold, welches 23,6 PC. Kupfer enthält, läuft nicht ſelten an der Luft dunkel an und ſieht dann ſchmutzig aus, welches von der Oxydation des Kupfers herrührt; durch Abwaſchen mit Ätzammoniakflüſſigkeit, welche das Kupfer auflöſt, bekommt es die Goldfarbe wieder.

Das Gold hat von allen Metallen die ſchwächſte Verwandtſchaft zum Sauerſtoff. Auf trocknem Wege kann es faſt gar nicht oxydirt werden; läßt man aber durch Goldblättchen, welche zwiſchen 2 Glasplatten gelegt ſind, electriſche Funken hindurch ſchlagen, oder eine ſtarke electriſche Entladung über eine vergoldete Fläche gehen, ſo nimmt das Gold eine purpurrothe Farbe an und wird in Oxydul verwandelt. Thomſon verbrannte den Golddraht in einem brennenden Strom von Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas. Das Goldoxydul iſt ein purpurfarbnes Pulver, das ſich mit Glasflüſſen und mit organiſchen Subſtanzen zu rothen Verbindungen vereinigt.

Goldoxyd entſteht, wenn Chlorgold (ſ. Chlor) durch eine Baſis zerſetzt wird, wo die metalliſche Grundlage der letztern ſich wegen näherer Verwandtſchaft mit dem Chlor verbindet, und der ausgeſchiedene Sauerſtoff an das Gold übergeht, ſo daß dieſes als Goldoxyd zu Boden fällt. Ganz feine Goldblättchen löſen ſich in geringer Menge in rauchender gelbgefärbter Sal-

peterſäure (Spiritus nitri fumans) auf, und dieſe Auflöſung läßt, in Waſſer geſchüttet, Goldoxyd fallen. Auch das durch Eiſenvitriol aus der Goldauflöſung gefällte feine Goldpulver wird nach Prouſt (Gehl. Jour. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 484) in merklicher Menge von ſiedender Salzſäure aufgelöſt und Chlorgold gebildet. Die andern Säuren haben aber auf das Gold keine Einwirkung und auch das Goldoxyd tritt mit keiner einzigen Säure in Verbindung. Die Auflöſungsmittel des Goldes ſind Chlor (und vermöge desſelben das Königswaſſer) und Brom.

Das Goldoxyd iſt in neuerer Zeit als Arzneimittel in Gebrauch gekommen und iſt zu dieſem Behuf am beſten auf folgende Weiſe darzuſtellen: Man löſe 100 Gewichtstheile trocknes Goldchorid (S. unten bei Chlor) in 1000 Theilen deſt. Waſſer auf, ſetze zu der Auflöſung 30 Theile reine Magneſia (Magnesia usta) und erwärme das Ganze mehrere Stunden lang faſt bis zum Sieden. Man trenne dann den gelben Präcipitat von der überſtehenden Flüſſigkeit, waſche denſelben mit deſt. Waſſer aus und digerire ihn hierauf an einem dunkeln Orte mit 200 Theilen reiner verdünnter Salpeterſäure (von 1,18 ſp. Gew.). Nach einiger Zeit iſt dann das Ganze gehörig mit Waſſer zu verdünnen, auf ein Filter zu bringen, und das auf dieſem zurückbleibende Goldoxydhydrat ſo lange mit Waſſer auszuwaſchen, bis es nicht mehr ſauer reagirt. Man ſchlage dann das Filter in vielfach zuſammengelegtes Fließpapier, damit der größte Theil der Feuchtigkeit entfernt werde, gebe das Goldoxyd auf ein Uhrglas und trockne es auf dieſem an einem dunkeln, mäßig warmen Orte. Das trockne Präparat muß in einem mit ſchwarzem Papier überzogenen Glaſe zum Gebrauch aufbewahrt werden. Wenn Bittererde mit Chlorgold in Berührung kommt, ſo tritt die oben erwähnte Zerlegung des Chlorgoldes durch eine Baſe ein. Das Chlor wird von dem Magnium der Bittererde ſtärker angezogen, als von dem Chlor, und dieſes dadurch beſtimmt, ſich mit dem aus der Bittererde frei werdenden Sauerſtoff zu verbinden. Da die Bittererde im Überſchuß angewendet wurde, ſo beſteht auch der Niederſchlag aus Goldoxydhydrat und vieler Bittererde, von welcher letzterer auch ein Theil mit dem Goldoxyd chemiſch verbunden iſt. Die überſtehende Flüſſigkeit enthält Chlormagnium und Goldoxyd-Talkerde (goldſaure Bittererde), iſt für ſich allein farblos, färbt ſich aber bei Zuſatz von Salzſäure. Bei Behandlung des Niederſchlags mit verdünnter Salpeterſäure wird die Bittererde aufgelöſt, ſowohl der überſchüſſige zugeſetzte, als der mit dem Goldoxyd verbundene Antheil, ſo daß letzteres völlig rein mit röthlichgelber Farbe und im Hydratzuſtande zurückbleibt. Mit gleichem Erfolg kann auch ſtatt der Bittererde das Zinkoxyd zur Darſtellung des Goldpräparats angewendet werden; nur iſt ebenfalls der Niederſchlag durch Behandlung mit Salpeterſ. von dem überſchüſſig vorhandenen Zinkoxyd zu befreien. Fällt man das Goldoxyd mit Kalilauge oder einer kohlenſauren Alkaliauflöſung, ſo wird nur höchſtens $\frac{4}{5}$ des Goldgehalts der Auflöſung gewonnen. Bei Zuſatz von ſo viel Kali, als zur Sättigung des Chlors erforderlich iſt, zeigt ſich nicht ſofort ein Niederſchlag, ſondern die Auflöſung nimmt nur eine bräunlichrothe

Farbe an, faſt wie die Tinctura Martis alcalina Stahlii. Nach einigen Stunden entſteht aber eine Trübung, und es erſcheint ein Niederſchlag in röthlichgelben oder vielmehr röthlichgelbbraunen Flocken, welche im Anſehen dem Eiſenoxydhydrat ſehr ähnlich ſind. Erwärmung der Flüſſigkeit befördert die Abſcheidung des Niederſchlags; mit heißem Waſſer ausgeſüßt, gibt er an dieſes Chlorgold und Chlorkalium ab, die ſich beide zwiſchen den Theilchen des niedergeſchlagenen Oxydes befunden haben. Das im Anfang ſtark gefärbte Waſſer wird in kurzer Zeit farblos; doch finden ſich darin noch Spuren von Gold, ſo daß es ſcheint, als ſey das Goldoxyd für ſich allein etwas im Waſſer auflöslich. Überſchüſſiges Kali fällt ſchwarzes, kalihaltiges Goldoxyd, jedoch nur 0,1 des gelöſt geweſenen Goldes betragend; die überſtehende Flüſſigkeit enthält Chlorkalium und Goldoxyd-Kali (goldſaures Kali). Die Baryterde verhält ſich zu dem Chlorgold, wie Kali, da aber die Anziehung der Baryterde zu dem Goldoxyd größer iſt, ſo enthält der Niederſchlag, ſelbſt wenn nur wenig Baryterde angewandt worden, immer etwas von dieſer Erde, auch Chlor wird hartnäckig darin zurückbehalten. Bei Überſchuß der Baryterde fällt waſſerfreies Goldoxyd nieder, das aber auch Baryterde enthält; ſie kann durch hinlänglich concentrirte Salpeterſäure entfernt werden; die Säure muß man jedoch nachher mit Waſſer verdünnen, um nicht damit zugleich Goldoxyd wegzunehmen. Die Flüſſigkeit, welche über dem durch Baryterde im Überſchuß gefällten Goldoxyd ſteht, iſt farblos und enthält Chlorbarium und Goldoxyd-Baryt (goldſaure Baryterde). Wird ſie an der Luft verdunſtet, ſo ſcheidet ſich daraus ein violetter Niederſchlag ab, beſtehend aus einem Gemenge von Goldoxyd und kohlenſaurem Baryt. Zur Darſtellung des Goldoxyds zum pharmac. Gebrauch eignet ſich daher die Baryterde nicht, weil das dadurch gewonnene Oxyd Baryterde enthält, wovon es ſchwer zu befreien iſt.

Das Goldoxyd iſt als Hydrat ein kaſtanienbraunes Pulver, das bei dem Siedgrad des Waſſers in ſchwarzes waſſerfreies Oxyd übergeht, dabei aber auch theilweiſe zu Metall reduzirt wird. Wenn man das aus der Goldauflöſung gefällte Hydrat, ſtatt mit verdünnter, mit concentrirter Salpeterſäure behandelt, ſo wird es ebenfalls in Oxyd verwandelt. Das Goldoxydhydrat löſt ſich ohne Rückſtand in Salzſäure auf; das Oxyd hinterläßt aber ſtets etwas hergeſtelltes Metall. Das von Vauquelin (Schweig. Journ. für Ch. u. Phyſ. 3 B. S. 329) durch Kali gefällte Goldoxyd, das nach dem Trocknen getrocknetem Blut glich, zerrieben aber ein pomeranzengelbes Pulver gab, ſchmeckte herb metalliſch, erregte Speichelfluß, theilte dem Waſſer etwas Goldoxyd mit, durch Eiſenvitriol fällbar, zuerſt neben Chlor, ſpäter ohne dieſes (nach Pelletier, ſo fern etwas anhängendes Goldoxydkali ſich dem Waſſer mittheilte), und war mit Hinterlaſſung von etwas braunen Goldpulvers in Kalilauge löslich. Das Goldoxyd zerſetzt ſich am Lichte und in der Wärme, und wird nur von der Salzſäure aufgelöſt. Hydrobromſäure und Selenſäure reduziren es noch unter der Glühhitze vollſtändig. Es beſitzt mehr die Eigenſchaften einer Metallſäure, als die einer Baſe, ver-

einigt ſich daher mit den Alkalien und alkaliſchen Erden zu ſalzartigen Subſtanzen, welche goldſaure Salze genannt werden. Pelletier (Schw. Journ. für Ch. u. Ph. XXXI. B. S. 305) fand, daß ſich das durch Bittererde gefällte Goldoxyd, nachdem es durch kochendes Waſſer gänzlich von Chlormagnium befreit worden, in Ätzkalilauge auflöſte, welche Auflöſung beim Abdampfen, ohne deutlich zu kryſtalliſiren, etwas Goldoxyd abſetzte, und die, mit Salzſäure überſättigt, eine gelbe Goldauflöſung lieferte, und, mit Schwefel- oder Salpeterſäure überſättigt, einen gelben Niederſchlag von Goldoxydhydrat gab, welcher bei größerer Concentration ſchwarz wurde. Wenn daher die Goldauflöſung mit großem Überſchuß von Kali gefällt wird, ſo nimmt das Kali einen Theil des Goldoxyds auf, und das niederfallende Oxyd beträgt nur wenig, enthält aber etwas Kali, hat auch durch den Verluſt des Waſſers eine ſolche Cohäſion erlangt, daß es ſich nicht in Kalilauge weiter auflöſt; es iſt demnach Goldoxydkali mit vorwaltendem Goldoxyd. Das Kali kann daraus nicht mit Waſſer, ſondern nur durch Salpeterſäure entfernt werden.

Goldoxyd und Ammoniak verbinden ſich mit einander zu einer ſchon längſt bekannten Zuſammenſetzung, dem Knallgold (Aurum fulminans), welches in den frühern Zeiten auch als Arzneimittel angewendet wurde. Es bildet ſich, wenn man die mit 6 Theilen Waſſer verdünnte Goldauflöſung mit Ätzammoniakflüſſigkeit niederſchlägt. Der entſtandene Niederſchlag, der ſich viel ſchneller abſcheidet, als der durch die fixen Alkalien bewirkte, muß gut mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen und mit der größten Vorſicht ohne alle Wärme getrocknet werden. Er beträgt ſelbſt nach dem ſorgfältigſten Auswaſchen 0,25 mehr am Gewicht, als das aufgelöſte Gold. Man erhält das Knallgold gleichfalls, wenn man eine Goldauflöſung, die mit einem aus Salpeterſäure und Salmiak zuſammengeſetzten Königswaſſer bereitet worden, durch ein feuerbeſtändiges Alkali präcipitirt, oder wenn das reine Goldoxyd mit Ammoniakflüſſigkeit digerirt wird. Das Goldoxyd zieht ſchon das Ammoniak, welches gasförmig in der Luft verbreitet iſt, daraus an und verwandelt ſich in Knallgold (Scheele in Crells chem. Annal. 1785. 1. B. S. 59). Das Knallgold iſt ein gelbbraunes Pulver, geſchmacklos, unauflöslich in Säuren und Waſſer, aber auflöslich in überſchüſſiger Ammoniakflüſſigkeit. Es muß mit großer Behutſamkeit behandelt werden; denn es zerſetzt ſich mit heftigem, gefährlichem Knall und ſchwacher Flamme in Gold, Stickgas, Ammoniak und Waſſer bei dem geringſten äußern Anlaß, z. B. wenn es gedrückt, gerieben, geſtoßen oder erwärmt wird, ſo daß dabei die Geräthe oder Gefäße, worin die Exploſion erfolgt, zerſchmettert werden. Das Knallgold darf daher nie in einer Flaſche mit eingeſchliffenem Glasſtöpſel, ſondern bloß in einem kleinen mit Papier verbundenen Glaſe aufbewahrt werden. Schon ein halber Gran davon, in einem Löffel über einer Lichtflamme erhitzt, verpufft mit einem ſehr durchdringenden und ſtarken Knall. Wird eben ſo viel zwiſchen ſtarkem Papier eingeleimt und das Papier über das Licht gehalten, ſo findet ſich nach der Detonation das Papier oben und unten durchlöchert, an den Seiten auseinander geriſſen und inwendig roth gefärbt. Die

Wirkung des Knallgoldes erſtreckt ſich folglich nach allen Richtungen. Detonirt zufällig eine größere Portion Knallgold, ſo verurſacht ſie die fürchterlichſten Zerſtörungen; doch ſteht ſeine Heftigkeit der des Knallſilbers nach. Wird das Knallgold mit Waſſer angefeuchtet, ſo platzt es nicht auf einmal, ſondern kniſtert, wie Kochſalz, nach und nach ab, ſo wie ſeine Theilchen trocken werden. Iſt es zuvor mit größeren Mengen von Schwefel, oder einer andern pulverartigen trocknen Materie behutſam gemengt worden, ſo zerſetzt es ſich beim Erhitzen ohne Exploſion. Auch wenn Knallgold in einem ſtarken, dichten, feſt verſchloſſenen Gefäße ſtark erhitzt wird, unterbleibt die Detonation. Die Zerlegung des Knallgoldes in die vor angeführten Produkte erfolgt auf die Weiſe, daß ein Theil des Ammoniaks zerlegt wird, deſſen Waſſerſtoff ſich mit dem Goldoxyd zu Waſſer verbindet, während der andere Beſtandtheil des Ammoniaks, nehmlich der Stickſtoff, frei wird. Dieſer ſowohl, als das entſtandene Waſſer und das unzerſetzt gebliebene Ammoniak werden durch die Wärme in dem Augenblick, da ſie entbunden und gebildet werden, in Gas und Dämpfe verwandelt, deren große Ausdehnung die ſtattfindende Exploſion veranlaßt. Verſetzt man Goldauflöſung mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak, ſo fällt ein mehr gelbgefärbtes Knallgold nieder, welches neben goldſaurem Ammoniak auch Chlorgold hält, erſt bei höherer Temperatur und nicht ſo heftig verpufft, wie das reine goldſaure Ammoniak.

Mit dem Phosphor verbindet ſich das Gold zu Phosphorgold, das eine blaßgelbe, brüchige Maſſe darſtellt. Mit dem Schwefel läßt es ſich zwar nicht zuſammenſchmelzen, es bildet ſich aber Schwefelgold durch Fällung der Goldchloridauflöſung mit Schwefelwaſſerſtoffgas als ein ſchwarzbraunes Pulver von dunkelgelbem Strich. Das Schwefelkalium löſt das Gold auf. Die bräunlichgelbe Flüſſigkeit wird nach Stahl, welcher glaubte, daß Moſes auf dieſem Wege die Auflöſung des goldnen Kalbs bewirkt habe, Aurum potabile Stahlii genannt. Der Kohlenſtaub ſcheint einige Wirkung auf das Gold zu haben; denn wird ein Stück feines Gold anhaltend unter Kohlenſtaub rothglühend erhalten, ſo nimmt es die ſchöne Farbe der venetianiſchen Zechinen an.

Ohnerachtet das Gold gegen Sauerſtoff wenig Anziehung äußert, ſo kann es doch, den Verſuchen Buchners (Rep. B. XXIX. S. 37) zufolge, durch ſeine Affinität zu den electropoſitiven Elementen mit dieſen zugleich Sauerſtoff aufnehmen oder ſich in den ſchon mit jenen verbundenen theilen, ſo daß es in Berührung mit electropoſitiven Metallen oder mit baſiſchen Oxyden bei einer ſchwachen Glühhitze, wobei es noch nicht zum Schmelzen kommt, ſeine metalliſche Natur verliert und ſo eigene oxydirte Verbindungen bildet. Er fand, daß, wenn man Goldblättchen mit Zinn, Zinnoxyd, Kalk, Baryt, Talkerde, kurz mit einem nicht ſchmelzenden, ſtark electropoſitiven Körper ſchichtet und bei Zutritt der Luft ſtark glüht, die Form der Goldblätter ganz verſchwinde, und das Oxyd da, wo es mit dem Golde in Berührung war, roth werde. Bei einigen baſiſchen Verbindungen, z. B. Kali und Natrum,

wirkt die Schmelzbarkeit zwar der Vereinigung entgegen, indeſſen erfolgt doch auch die Verbindung, wenn man das Gold zuerſt mit dem metalliſchen Radikal verbindet und dann einer langſamen Oxydation unterwirft, ſo daß das baſiſche Oxyd dabei nicht zum Schmelzen kommt. Die Kieſelerde löſt die Verbindungen des Goldes mit baſiſchen Oxyden auf, damit gefärbte Gläſer bildend. Das Goldoxyd ſchmilzt mit weißem Glas zu einer rubinrothen Maſſe zuſammen. Buchner hat von dieſen Verbindungen die Anſicht, daß ſich darin das Gold mit dem Oxyd zu einer ternären Verbindung vereinigt habe, ſo daß das Sauerſtoff-Quantum, welches das electropoſitive Metall anzieht, oder ſchon als Oxyd (Erde) beſeſſen hatte, nun beiden Metallen gemeinſchaftlich wird, und ſo ein einfaches Oxyd eines Doppelmetalls entſteht. Es würden demnach dieſe Verbindungen in die Categorie der organiſchen Zuſammenſetzungen übergehen, in denen auch der Kohlenſtoff und Waſſerſtoff mit derſelben Portion Sauerſtoff gemeinſchaftlich verbunden iſt. Mengt man nach Buchner Goldblättchen mit Eiſenſpähnen und glüht, ſo geht das Gold in die Eiſenſpähne, und ſetzt man immer wieder von neuem noch mehr Gold hinzu, ſo entſteht endlich eine rothe, aus Gold, Eiſen und Sauerſtoff beſtehende Verbindung, aus der Schwefelſäure das freie Eiſenoxyd auszieht und die ternäre rothe Verbindung zurückläßt. Eine Verbindung des Goldes mit dem Chlor-, Jod- und Brom-Kalium bewirkte Buchner zwar auf dieſem Wege nicht, glaubt aber, daß ſie unter andern Umſtänden gelingen werde, indem ſchon die alten Alchemiſten eine Calcinatio auri cementatoria dadurch bewirkt haben, daß ſie Gold mit Kochſalz ſchichtenweiſe in einen Tiegel brachten und einige Stunden lang ſo weit erhitzten, daß es nicht ſchmolz, wodurch es ſich in ein ſubtiles Pulver verwandelt haben ſoll.

Das Gold verpufft mit dem Salpeter nicht, doch wird es durch glühenden Salpeter ſchwach oxydirt. Kali nitrosum ſchlägt Gold aus ſeiner Auflöſung metalliſch nieder. Räthſelhaft bleibt die Anfeuerung und Röthung des Goldes mit Salmiak und die Abblaſſung deſſelben mit Borax. Auf Veränderung des Goldes ſcheinen auch die Erfahrungen unterrichteter Goldarbeiter hinzuweiſen, die von einem und demſelben Stücke Gold bei Anfertigung verſchiedener Sachen nicht ſelten in Farbe, Glanz und Geſchmeidigkeit Abwandlungen erkannten.

Wird in eine geſättigte Goldauflöſung ein Streifen Zinn gelegt, ſo zeigt ſich um denſelben bald eine purpurfarbene Trübung, und endlich ſetzt ſich ein dunkel purpurfarbenes Pulver zu Boden, das den Namen Goldpurpur des Caſſius oder mineraliſcher Purpur erhalten hat. Die Darſtellung dieſer Farbe geſchieht aber auf die Weiſe, daß man zu einer verdünnten Goldauflöſung allmählig eine ſehr verdünnte wäſſerige Löſung des Zinnchlorürs ſetzt, ſo lange, bis eine intenſivrothe Färbung entſtanden iſt. Die Flüſſigkeit hellt ſich nach und nach auf, und es fällt der Purpur nieder, der nach dem Auswaſchen mit Waſſer getrocknet wird.

Die Verfertigung eines ſchönen Goldpurpurs hängt von mancherlei Umſtänden ab; es ſind dazu ſehr reine Materialien, geſättigte Auflöſungen und gehörige Verdünnung mit Waſſer erforderlich. Beim Zuſammengießen beider Auflöſungen im concentrirten Zuſtande fällt kein Purpur, ſondern bloß ein braunes Pulver nieder. Nur wenn beide Auflöſungen in einem gewiſſen Verhältniſſe zuſammenkommen, entſteht der Purpur, und dann iſt es am beſten, die eine Auflöſung mehr verdünnt, als die andere anzuwenden, ſo daß man von der concentrirten Zinnauflöſung ſo lange in die ſehr verdünnte Goldauflöſung gießt, bis die Purpurfarbe erſcheint und dann nach dem gefundenen Verhältniß die Zinnauflöſ. ſchnell unter Umrühren der Goldauflöſung zuſetzt. Enthalten die Auflöſungen freie Säure, ſo entſteht der Niederſchlag erſt dann, wenn man in kleinen Antheilen Kaliauflöſung zugießt, bis ſich nach einigen Minuten der Rand der Flüſſigkeit aufklärt; nur iſt dabei ein Überſchuß von Kali zu vermeiden, da ſonſt freies Zinnoxyd mit ausgeſchieden wird. Fuchs (N. Jahrb. der Chem. u. Pharm. V. 267) hat ein Sesquioxyd von Zinn entdeckt, welches aus 2 At. Zinn und 3 At. Sauerſt. beſteht (S. Zinn). Wenn dieſes Oxyd oder deſſen entſprechendes Chlorid zur Bereitung des Purpurs angewendet wird, ſo erhält man dieſen ſogleich ſehr ſchön ohne vorhergehendes Probiren. Mit Goldauflöſung gibt die Löſung des Zinnſesquichlorids, wie Fuchs verſichert, einen ſo ſchönen Purpur, wie er ſonſt nie erhalten wird. Denſelben Purpur erhält man auch, wenn man unmittelbar das naſſe Sesquioxyd mit Goldauflöſ. übergießt und umrührt; bleibt aber das Gemiſch eine Zeitlang ſtehen, ſo zerſetzt ſich der Purpur wieder größtentheils, zumal wenn die Goldauflöſung nicht ſehr verdünnt war, indem er ſich theils völlig metalliſch reduzirt, theils ſich mit Zinnoxyd in der vorhandenen freien Salzſäure wieder auflöſt. Fuchs (J. f. pr. Ch. V. S. 318) fand, daß, wenn man eine Löſung von Zinnchlorür mit einer Löſung von Eiſenchlorid ſo lange vermiſcht, bis letztere die Farbe verloren und einen Stich ins Grünliche bekommen hat, dann durch kohlenſ. Kali Zinnſesquioxyd gefällt werde. Um dieſes aber zur Darſtellung des Goldpurpurs zu benutzen, iſt es nicht nöthig, daſſelbe zu fällen und wieder zu löſen, ſondern man kann unmittelbar jene Miſchung von Zinn- und Eiſenauflöſ. anwenden, da dieſelbe mit Waſſer verdünnt und der gehörig verdünnten Goldauflöſ. zugeſetzt, den ſchönſten Goldpurpur fällt. Das in der Löſung bleibende Eiſenoxyd hat keinen Einfluß darauf. Lüdersdorf (Erdm. Journ. XVIII. S. 212) hat nachfolgende Vorſchrift zur Bereitung des Purpurs gegeben, nach welcher er in einem vorzüglich für Glas- und Porzellanmalerei ſehr geeigneten, aber mit Gummi verbundenen Zuſtande gewonnen wird. Es wird zuerſt 1 Theil ſalzſäurefreies Goldchlorid in der 10fachen Menge deſtill. Waſſers aufgelöſt und die Auflöſung filtrirt. Zur Auswaſchung des Filters iſt von der abgewogenen Menge W. etwas zurückzubehalten und damit das Auswaſchen zu verrichten, damit das Verhältniß des Goldſalzes zum Goldwaſſer unverändert bleibt. Zur Zinnauflöſung iſt das ſogenannte Zinnſalz der Färber, das vorher, wenn es feucht iſt, zwiſchen Druckpapier getrocknet werden muß, in 4 Th.

deſtill. Waſſer aufzulöſen, und die Auflöſung ebenfalls zu filtriren. Dann iſt noch eine Gummiauflöſung aus 1 Theil arab. Gummi und 3 Th. heißem, deſt. W. anzufertigen, die man durch graues Löſchpapier filtrirt, da ſie durch Druckpapier nur ſchwer hindurchgeht. Jetzt vermiſcht man 5 Unzen deſt. W. mit 28 Gran der Gummilöſung, rührt das Gemiſch gut durcheinander und trägt nun 14 Gran der Auflöſung des Zinnſalzes hinein. Das Gefäß, in welchem die letztere abgewogen worden, iſt mit etwas deſt. W. auszuſpühlen; denn das Verhältniß darf durchaus keine Veränderung erleiden, und man vermiſcht jetzt das Ganze mit 23 Gran Goldauflöſung, deren Gefäß man gleichfalls, doch mit der Miſchung ſelbſt, nachſpühlt. Durch den Zuſatz der Gummiauflöſung wird bezweckt, daß der gebildete Purpur im Augenblick ſeiner Entſtehung aufgelöſt bleibt, und es können die Auflöſungen mehr oder weniger verdünnt, die Zinnauflöſung in Überſchuß ſeyn, die eine oder die andere eingetröpfelt werden, immer wird man, durch Eintröpfeln bis zur Erreichung der richtigen Farbennüance und nachheriges Niederſchlagen mit Alkohol den Purpur von der rechten Beſchaffenheit erlangen können. Beim Operiren mit größeren Quantitäten miſcht man die durch eine Probe gefundenen Verhältniſſe auf einmal zuſammen. Der Purpur wird jetzt aus der Flüſſigkeit durch Zuſatz von Alkohol ausgefällt, von dem man ſo lange hinzufügt, bis eine ſtarke Trübung erfolgt. Iſt die Säure in der Auflöſung vorher neutraliſirt worden, ſo iſt zur Fällung von einem Alkohol von 75 PC. Tr. ungefähr das 2fache, außerdem das 3fache Gewicht der Flüſſigkeit erforderlich. Die Maſſe iſt einigemal umzurühren, damit die noch in der Flüſſigkeit ſchwimmenden kleinen Flocken von dem bereits feſtern Coagulum aufgenommen und ſchneller mit zu Boden geführt werden. Die Flüſſigkeit erſcheint nun über dem Niederſchlag ſtehend, zwar noch klar, enthält aber noch etwas von dem Präcipitat vermöge des überſchüſſigen Gummi zurück. Dieſer Antheil fällt zwar auf Zuſatz von Alkohol auch noch nieder, hat aber ein blaßes Anſehen, beträgt nur wenig und iſt daher nur bei größeren Quantitäten noch beſonders zu fällen. Der Purpur wird nun mit etwas Alkohol verſetzt, wodurch er ſich mehr verdichtet, dann auf ein Filter gebracht, wenn alles Flüſſige abgetröpfelt iſt, im Filtrum zwiſchen Löſchpapier vorſichtig ausgedrückt und dann, wenn er feſt erſcheint, vom Filtrum abgelöſt. Da die bei der Bildung des Purpurs freiwerdende Salzſ. immer einen nachtheiligen Einfluß auf die Farbe des Purpurs ausübt, ſo kann zwar derſelbe dadurch entfernt werden, daß man die Säure genau neutraliſirt; aber es iſt beſſer in der Goldauflöſung, welche man, nachdem die gehörige Quantität abgewogen iſt, zu dem Ende mit 2 Th. Waſſer verdünnt, 10 Gran doppelt kohlenſaures Kali aufzulöſen, und dieſelbe dann dem, wie früher, bereiteten Gemiſch zuzugießen, indem die Goldauflöſ. durch das doppelt kohlenſ. Kali keine Zerſetzung erfährt, und die Salzſ., welche in dem Augenblick, wo ſich der Purpur bildet, frei wird, ſogleich mit dem Kali in Verbindung tritt. Da der gewonnene Purpur noch mit überſchüſſigem Gummi auch etwas Chlorkalium oder freier Salzſ. verbunden iſt, ſo muß er zuerſt mit etwas Alkohol fein gerieben, dann mit ſchwachem Alko-

hol von 50 PC. 3 Minuten lang gekocht, und hierauf das Ganze mit gleich⸗viel Waſſer verdünnt werden. Hat ſich der Purpur abgeſetzt, ſo wird er nach Entfernung der überſtehenden Flüſſigkeit noch 2mal mit doppelt ſo viel Waſ⸗ſer ausgewaſchen. Erfolgt nach der letzten Abwaſchung die Abſetzung des Purpurs langſam, ſo befördert etwas Alkohol die Coagulation deſſelben, wor⸗auf man ihn aufs Filtrum bringt. Iſt das Flüſſige abgelaufen, ſo wird der Purpur mit Fließpapier ausgedrückt, mit einem ſtumpfen Meſſer von dem Fil⸗trum abgenommen und dann in einer Porcellanſchale ausgetrocknet. Er ſtellt nach dem Trocknen, wobei er, ſo voluminös er auch vorher war, zu verhält⸗nißmäßig ſehr geringen Mengen zuſammentrocknet, eine ganz dunkelfarbige, jedoch nicht ſchwarze, und mehr oder weniger glänzende Maſſe dar. Der Alkohol kann aus den verſchiedenen dabei erhaltenen Flüſſigkeiten durch eine einfache Deſtillation wieder gewonnen werden. Der Goldpurpur behält noch über 100° ſein Waſſer, verliert es aber in der Glühhitze und wird dadurch, ohne Sauerſtoffgas zu entwickeln, zu einem nicht von Salzſäure angreifbaren, ziegelrothen Gemenge aus Gold und Zinnſäure. Mit Salpeter geſchmolzen, liefert er, außer zinnſaurem Kali, ein weißes, zinnhaltiges Goldkorn. Kö⸗nigswaſſer nimmt aus ihm alles Gold und etwas Zinn auf unter Zurücklaſ⸗ſung des größten Theils des Zinnoxyds; Salzſäure löſt allmählig das Zinn⸗oxyd daraus auf, fein zertheiltes metalliſches Gold zurücklaſſend; verdünnte Salpeter⸗ und Schwefelſäure erhöhen, etwas Zinnoxyd auflöſend, die Farbe des Purpurs. Der Goldpurpur löſt ſich in wäſſerigem Ammoniak vollkom⸗men zu einer intenſiv purpurrothen Flüſſigkeit auf, die, ohne etwas zu hinter⸗laſſen, durchs Filtrum geht. Das Waſſer zerſetzt ſie nicht, wie viele andere Metallauflöſungen; durch die Deſtillation, wobei ſich das Ammoniak verflüch⸗tigt, ſetzt ſich der Purpur ab, desgleichen wird er auch durch Säuren ausge⸗ſchieden. Wird dieſe Auflöſung in einer verſchloſſenen Flaſche längere Zeit hindurch täglich von der Sonne beſchienen, ſo fängt ſie an einen Stich in's Violette zu bekommen, wird dann laſurblau, und es fällt alles Gold metal⸗liſch nieder, während Zinnoxyd⸗Ammoniak in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Mit Glasflüſſen läßt er ſich zuſammenſchmelzen, dieſe roth färbend, dient da⸗her zur Malerei auf Emaille, Porcellan, ſo wie zur Bereitung künſtlicher Rubine.

Nach Prouſt iſt der Goldpurpur eine chemiſche Verbindung von me⸗talliſchem Golde mit Zinnoxyd. Nach Berzelius beſteht er aus 28,2 Gold, 64,0 Zinnoxyd und 7,6 Waſſer. Er ſieht ihn aber als eine Verbindung des rothen Goldſuboxyds mit Zinnoxydul an. Fuchs betrachtet den Goldpurpur zuſammengeſetzt aus Goldoxydul und Zinnoxyd + einer Verbindung des Zinn⸗oxyduls mit Zinnoxyd und 3 At. Waſſer. Daß übrigens der Purpur keine mechaniſche Verbindung aus Gold und Zinnoxyd ſey, hat ſchon Prouſt (Gehl. Jour. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 477) zu zeigen geſucht, und in der That be⸗ſitzt derſelbe auch ſolche Eigenſchaften, die mehr einem Gemiſch, als einem Gemenge zukommen. Prouſt findet den Hauptgrund für dieſe Meinung vor⸗züglich darin, daß ſich der Purpur ſo leicht und vollkommen im Ammoniak auf⸗

löſe; denn die metalliſchen Niederſchläge des Goldes löſen ſich gar nicht, das Zinnoxyd aber nur unvollkommen im Ammoniak auf.

Mit den meiſten Metallen läßt ſich das Gold leicht verbinden, und von dieſen Legirungen iſt beſonders die mit Kupfer zu beachten. Das Kupfer ertheilt dem Golde eine höhere Farbe, größere Härte und Leichtflüſſigkeit, ohne ihm viel von ſeiner Geſchmeidigkeit zu rauben, daher ſetzt man es dem Golde in geringer Menge zu, wenn es zu Münzen und zur Goldarbeit beſtimmt iſt, wozu das reine Gold zu weich ſeyn und ſich beim Gebrauche bald abnützen würde. Die Verſetzung des Goldes mit Kupfer heißt die rothe Karatirung. Der Grad der Verſetzung des Goldes mit Kupfer wird nach Karaten und Grainen ausgedrückt, welche anzeigen, wie viel feines Gold in der Mark des legirten enthalten iſt. Iſt das Gold rein und ungemiſcht, ſo heißt es eine feine Mark, oder 24karätiges Gold; hat es einen Zuſatz von andern Metallen, ſo heißt dieß eine rauhe oder beſchickte Mark. Der Ausdruck: das Gold hat 18,20 Karat u. ſ. w., will demnach ſo viel ſagen, in einer Mark ſind 18 oder 20 Karat Gold enthalten, das Übrige iſt Zuſatz. Das feinſte ausgeprägte Gold ſind die kremnitzer Dukaten, dieſe halten 23 Karat 9 Grän. Das Kupfer ſchlägt das Gold aus ſeiner Auflöſung metalliſch nieder. Das Gold wird auf dem Probierſtein mit ſogenannten Probirnadeln, wie beim Silber angegeben worden iſt, geprüft. Eine einfache Goldprobe iſt die, den zu prüfenden Gegenſtand an einem gewöhnlichen Feuerſtein zu reiben; darauf, wenn das Metall auf dem Steine hinreichend ſichtbar iſt, die Flamme eines ſtark geſchwefelten Schwefelholzes an das Abgeriebene zu bringen, wo dann das Verſchwinden deſſelben ein ſicherer Beweis ſeyn wird, daß das zu prüfende Metall kein Gold war. Reines Gold muß ſich in Königswaſſer, welches zu dieſem Zweck aus 1 Theil Salpeterſäure von 40° nach Baum. Areometer und 4 Th. Salzſäure von 12° zuſammen zu ſetzen iſt, ohne Rückſtand auflöſen; wird die Auflöſung mit einem Überſchuß von Ammoniak ganz zu Knallgold niedergeſchlagen, ſo darf die von dem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit nicht blau erſcheinen, ſonſt iſt im Gold Kupfer vorhanden geweſen.

Das Chlorgold wird unter dem Artikel Chlor eine Stelle finden.

Ob die unedlen Metalle in Gold oder überhaupt ein Metall in ein anderes verwandelt werden kann, dieß iſt eine Frage, die man viele Jahrhunderte hindurch mit „Ja!“ beantwortet hat. „In neuern Zeiten,“ ſagt der würdige Ferdinand Wurzer (Vergl. deſſen Handbuch der populären Chemie 1826 S. 182), „hat man unleugbar das Kind mit dem Bade ausgeſchüttet. Man entdeckte eine zahlloſe Menge von Betrügern und Betrogenen; man entſchleierte die Grundloſigkeit vieler hundert Geſchichtchen, welche bald auf Erdichtung, bald auf Täuſchung hinausliefen, und das beſtimmte die Mehrzahl, die Frage unbedingt mit Nein! zu beantworten. Ich „geſtehe freimüthig,“ fährt Wurzer fort, „daß ich durchaus nicht begreife,

„wie man die Möglichkeit der Metallverwandlung beſtreiten könne. Die „Metalle ſind Arten einer eigenen Klaſſe von Körpern; und es ſollte un„möglich ſeyn, eine Art in die andere umzuändern? Daß man den ſüßeſten „Körper, den Zucker, in mehrere Säuren verwandeln, den durchſichtigſten „Körper, den Demant, in den undurchſichtigſten, die Kohle, umändern kann; „daß man Erden und Alkalien zu desoxydiren und aus ihnen Metalloide dar„zuſtellen vermag u. ſ. w., iſt nicht allein meines Erachtens bewundernswer„ther, ſondern war auch weniger vorherzuſehen, als die Verwandlung eines „Metalles in ein anderes. Obſchon wir freilich noch kein Metall in ſeine „Beſtandtheile zu zerlegen im Stande ſind, ſo iſt es dennoch nicht allein mög„lich, ſondern ſogar wahrſcheinlich, daß man aus andern Metallen ſchon „Gold gemacht habe. Konnte nicht der Zufall Einzelne bei dem raſtloſen „Beſtreben und den buntſcheckigſten Miſchungen, die ſie in den verſchiedenſten „Graden der Temperatur behandelten, begünſtigen?"

Es fehlt in der That nicht an Gründen, die für die Zerlegbarkeit der Metalle ſprechen. Die Summe der Merkmale, die man Charakter nennt, iſt bei gemiſchten Subſtanzen gewiſſen Modulationen unterworfen, je nachdem dieſer oder jener Beſtandtheil vorwaltet, ab- oder zunimmt. Die zahlloſen Sorten der fetten und flüchtigen Öle, der Weine u. ſ. w. ſind Beiſpiele davon. Bei nicht zuſammengeſetzten Körpern, wo die Urſache dieſer Abwandlung wegfällt, ſteht mit Recht zu erwarten, daß ihr Character ganz unverändert bleibt; allein ſo findet es ſich nicht durchaus bei den Metallen, wie die ſchon oben erwähnten Veränderungen des Goldes beweiſen, wo kein wägbarer Ab- oder Zugang dieſelbe bedingt. Bei der Klaſſifikation der Körper werden die einander ähnlichen zu einer Familie gerechnet, weil ſich vorausſetzen läßt, daß ſie in ihrem chemiſchen Beſtand etwas Gemeinſames haben, die Gattungen und Arten aber durch Zuſätze oder Verhältniſſe verſchieden ſind. Die Pflanzenſäuren beſtehen alle aus Kohlenſtoff, Sauerſtoff und Waſſerſtoff; aber Verhältniſſe und verſchiedene Anordnungen der kleinſten Theilchen dieſer Elemente beſtimmen die Eigenthümlichkeit der Arten. Bei nicht zuſammengeſetzten Körpern fällt dieſes Gemeinſame, die Urſache der Ähnlichkeit, weg, und ſonach darf als Grundſatz angenommen werden, daß chemiſche Einheiten ganz ungleichartig erſcheinen müſſen. Die Familienähnlichkeit der Metalle iſt aber unverkennbar und nie in Abrede geſtellt worden; alſo darf in ihnen auch ein Gemeinſames angenommen werden, es möge nun Mercurius heißen oder anders. Dann müſſen wir aber noch nach der ſpecifiſchen Verſchiedenheit der Metalle, Nebenbeſtandtheile in ihnen annehmen, und ſo wie der Chemiker durch geſchicktes Ab- und Zuthun die eine Pflanzenſäure in die andere verwandelt, ſo iſt auch die Möglichkeit gegeben, ein Metall in das andere verwandeln zu können. Es drängt ſich überhaupt bei Vergleichung der einfachen Stoffe untereinander die Frage auf, ob auch die maſſiven Metalle mit den nur mittelbar wägbaren Stoffen, dem Sauerſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff, und vollends mit den unwägbaren in gleicher Linie ſtehen dürften. Die Erfahrung lehrt, daß die einfachſten Stoffe, nur im Fluge

gleichſam beobachtet werden können, weil ihre vollkommen gleichartigen Theile auch vollkommen diskret, mithin unſperrbar ſind. Erſt dann, wenn ſie mit andern Stoffen ſich verbinden, werden ſie durch Verwandtſchaft gefeſſelt, gröber und darſtellbar. So entwickelt Volta's Batterie Sauerſtoff und Waſſerſtoff als unſperrbare Weſen, die ſpäter erſt in Gasform ſich körperlich darſtellen. Ferner werden die Körper noch verdichtet, wenn Sperrbares ſich mit Sperrbarem vereinigt. So werden die Grundlagen der genannten Gaſe flammend zu Waſſer zuſammengedrängt. Ebenſo verdichtet ſich der Schwefel bei der Sättigung mit Sauerſtoff, und beide Zuſammenſetzungen verdichten ſich noch mehr, wenn ſie mit einander ſich verbinden. Es gewinnt daher den Anſchein, daß die allerdichteſten Körper der Natur, die Metalle, durch die innige Verwandtſchaft ihrer Beſtandtheile ſo ungemein verdichtet ſind, daß ihre Zerlegung auf dem gewöhnlichen chemiſchen Wege nicht gelingt.

Davy (Elemente des chemiſchen Theils der Naturwiſſenſchaft. 1814. S. 451), ſo wie ſchon früher Ritter (Gehlens Journal für Chemie u. Phyſ. 1. B. 1806. S. 461 Anmerk.), halten es für wahrſcheinlich, daß die Metalle und feſten brennbaren Körper aus verſchiedenen und abweichenden Verhältniſſen von Waſſerſtoff und einer unbekannten Baſis beſtehen mögen, gebildet freilich zu einer Zeit, wo ſolche Verbindungen noch inniger möglich waren, als heute, demohneràchtet aber noch im Stande, ſich als ſolche zu verrathen, ganz vornehmlich durch die nach Verhältniß ihrer Maſſe ſo geringe Quantität von Sauerſtoff, die ſie bei ihrer Oxydation höchſtens aufnehmen können. Nur das Vorhandenſeyn von Waſſerſtoff, dem eigentlichen ächten Gegenſatz von Sauerſtoff, kann dieſen bewegen, ſich mit dem Metall zu verbinden. Und wäre nun auch ein Metall vorhanden, was für die höchſte Oxydation 100 Proc. Sauerſtoff aufnehmen könnte, ſo ſprächen dieſe doch nur für nicht mehr als 16,735 Waſſerſtoff in ihm. Die übrigen Antheile, welche das Oxygen unberührt läßt, müſſen daher etwas gegen den Sauerſtoff Neutrales (Indifferentes) ſeyn! Gelänge es uns nur erſt, auch nur von einem einzigen Metalloxyde das Waſſer, was bei ſeiner Oxydation ſich erzeugte, abzudeſtilliren, ſo würde nur eine Erde (vielleicht das nehmliche, was die ältern Chemiker unter ihrer Grunderde eines jeden Metalls verſtanden haben) zurückbleiben. Es ſind dann auch Hydrürs von gemiſchten Erden möglich, welche den Grund von den vielen Metallen abgeben können. Wenzel (deſſen Einleitung in die höhere Chemie 1773) betrachtete die Metalle ſämmtlich als zuſammengeſetzte Subſtanzen und führte Beſtandtheile auf, die aus ihnen geſchieden, und aus welchen ſie ebenſo wieder hergeſtellt werden könnten. Er reichte eine Schrift nebſt einigen Präparaten der k. däniſchen Akademie der Wiſſenſchaften ein, welche die Zerlegung der Metalle in ihre Beſtandtheile als Preisaufgabe geſtellt hatte, und dieſe Schrift wurde durch den ihm ertheilten Preiß gekrönt, ohneràchtet ſeine Arbeit nur unvollſtändig ausgefallen war. (Kaſtners Beiträge zur Begründung einer wiſſenſchaftlichen Chemie 1806, dann Schmieders Geſchichte der Alchemie 1832 enthalten über den abgehandelten Gegenſtand das Weitere, und vorzüglich iſt

Schmieders klaſſiſches Werk, welches wir hier vorzüglich benutzten, ganz dazu geeignet, die Alchemie aus dem richtigen Geſichtspunkt aufzufaſſen, der durch Wieglebs einſeitige „Hiſtoriſch-kritiſche Unterſuchung der Alchemie oder der eingebildeten Goldmacherkunſt ꝛc. 1777“ ſo ganz zum Nachtheil der Wiſſenſchaft verrückt worden war). So thöricht das Beſtreben iſt, wirklich auf den Zweck, die unedlen Metalle in Gold oder Silber zu verwandeln, hin zu arbeiten, zu deſſen Erreichung man keine größere Hoffnung hat, als der etwa beſitzt, welcher ſeine ganze Habe in die Lotterie ſetzen wollte, um das große Loos zu gewinnen, ſo wäre doch ſehr zu wünſchen, daß die Unterſuchung der Metalle auf wiſſenſchaftlichem Wege nicht ganz ſo vernachläßiget würde, als es in neueſter Zeit geſchieht, wo faſt nur Pflanzenanalyſen zu Tage gefördert werden.

Baryta. Terra ponderosa. Baryterde. Schwererde.

Man trifft dieſe Erde nicht in reinem Zuſtande in der Natur an; ſondern entweder mit Kohlenſäure verbunden im Witherit, oder mit Schwefelſäure verbunden im ſchwefelſauren Baryt. In der neuern Zeit hat man ſie auch, wiewohl nur in ſehr geringer Menge, im Pyrmonter Waſſer und in einigen andern Mineralwaſſern angetroffen. Um die Baryterde rein darzuſtellen, kann man ſich des ſalpeterſauren oder kohlenſauren Baryts, ſo wie auch des Schwefelbaryums bedienen.

a.) Aus dem ſalpeterſauren Baryt wird dieſelbe gewonnen, wenn man dieſen im gepulverten Zuſtande in einem ſilbernen, porcellanenen oder heſſiſchen Schmelztiegel, welcher nur zur Hälfte damit angefüllt ſeyn darf, und, damit keine Kohlen hineinfallen, bedeckt ſeyn muß, zwiſchen Kohlen ſo lange erhitzt, bis die Säure deſſelben zerſetzt und weggetrieben iſt. Das Feuer iſt dabei anfangs ſo lange gelinde zu unterhalten, bis der ſchmelzende Barytſalpeter dicklich wird und einſinkt; dann iſt es aber nach und nach bis zur ſtarken Rothglühhitze zu bringen und ſo lange zu unterhalten, bis der Inhalt des Tiegels zu einer poröſen oder erdigen Maſſe erſtarrt iſt, d. h. bis ein in den halb geöffneten Tiegel gehaltener glimmender Holzſpan ſich nicht mehr entzündet. Nach dem Erkalten nehme man den im Tiegel befindlichen Baryt heraus und hebe ihn in einem Glaſe, das mit einem eingeriebenen Glasſtöpſel verſchloſſen werden kann, auf. Buchholz (Theorie u. Prax. d. phar. Arb. 1. Th. S. 220) bedient ſich zum Ausglühen des Barytſalpeters kleiner Apothek.-Töpfchen von gewöhnlichem Töpferzeuge, die 4 bis 8 Unzen Waſſer zu halten fähig ſind, ſtellt mehrere derſelben in einen Windofen, ein jegliches auf ein Ziegelſtück, und ſo, daß noch Raum zum Durchſtreichen der Luft bleibt, bedeckt ein jedes mit einem Ziegelſtück, erwärmt die Töpfchen ebenfalls nur nach und nach und erhält ſie dann ſo lange im Glühen, bis die Zerſetzung des Barytſalzes gänzlich erfolgt iſt.

b.) Kohlenſaurer Baryt wird mit $\frac{1}{10}$ feinen Kohlenpulver oder Kienruß innigſt gemengt, das Ganze mit etwas Tragantſchleim oder fettem Öl zu

einem Teige gemacht oder zu einer feſten Kugel geformt und in einem mit Kohlenpulver gefütterten gut verſchloſſenen heſſiſchen Schmelztiegel ¾ bis 1 Stunde der Weißglühhitze ausgeſetzt. Beim Übergießen der geglühten Maſſe löſt ſich die Baryterde auf und ſchießt nach dem Erkalten in Kryſtallen an.

c.) Man bereite, nach Vogels Angabe (Rep. 8. B. S. 360), durchs Glühen eines mit Baumöl angerührten Gemengs aus 9 Th. feingepulverten Schwerſpath und 2 Th. Kohlenpulver in einem Schmelztiegel Schwefelbaryum, löſe dieſes nach dem Erkalten in 8—12 Theilen Waſſer durch ¼tel Stunde lang fortgeſetztes Kochen damit auf, filtrire die noch heiße Auflöſung in einem erwärmten Kolben, erhitze ſie wieder bis zum Kochen und ſetze ihr nun ſo lange ſchwarzes Kupferoxyd (gepulverten und durch nochmaliges Glühen vollkommen oxydirten Kupferhammerſchlag) zu, bis ſie ganz waſſerhell geworden iſt und Bleiauflöſungen nicht mehr farbig niederſchlägt. Aus der nun nochmals heiß filtrirten Auflöſung kryſtalliſirt beim Erkalten Barythydrat heraus.

Duflos bemerkt (Brand. Arch. XXXVI. S. 277), daß aus einer mit überſchüſſigem Ätzkalk gekochten concentrirten Schwefelbaryumauflöſung während des Erkaltens Ätzbaryt herauskryſtalliſire, jedoch ſey dieß nur dann der Fall, wenn das Schwefelbaryum durch Reduktion des Schwerſpaths mit Kohle in der Rothglühhitze, nicht aber in der Weißglühhitze, dargeſtellt worden iſt. Im letztern Fall entſtehe bloß die erſte Schweflungsſtufe des Baryts, aber keine ätzende alkaliſche Erde.

d.) Nach Ferrari (Ph. Centr. B. 1835 S. 254) wird ein Gemeng aus 2 Theilen Schwerſpath und 3 Theilen Cremor tartari in einem Tiegel heftig geglüht, mit kochendem Waſſer das ſchwefelſaure Kali aus der geglühten und gepulverten Maſſe ausgezogen, die Flüſſigkeit von dem kohlenſauren Baryt abfiltrirt, letzterer in ſalpeterſauren Baryt verwandelt und aus deſſen Auflöſung durch Ätzkali die Baryterde ausgeſchieden.

e.) Artus (J. f. prakt. Ch. VI. p. 172) ſchlägt folgende Bereitungsart des Baryterde-Hydrats vor: Man bringe ein Gemeng aus 130 Th. reinen kryſt. ſalpeterſ. Baryt und 87½ Th. Eiſenfeile in einem Porcellan-, Platin- oder auch heſſiſchen Tiegel in glühenden Fluß, pulvere die erkaltete Maſſe, lauge ſie mit kochendem Waſſer aus, filtrire die Auflöſung, verdunſte ſie bis auf ⅓ und überlaſſe ſie der Kryſtalliſation. Aus der Lauge wird durch ferneres Verdampfen noch mehr Baryt erhalten. Mittelſt Schwefelſ. und metalliſchen Kupfer läßt ſich die Baryterde leicht auf etwa vorhandenen ſalpeterſ. Baryt prüfen, wo ſich Salpetergas entwickeln und das Kupfer angegriffen werden würde.

Beim Glühen des Barytſalpeters zerfällt die Säure in ihre Elemente — in Sauerſtoff und Stickſtoff — welche beide gasförmig entweichen, der Baryt aber bleibt als eine feuerbeſtändige Maſſe zurück. Meyer in Würzburg fand (Rep. 11. B. S. 114) als er Barytſalpeter 7½ Stunden lang im Tiegel glühte, daß ſich fortwährend ein glühendes Spähnchen darein gehalten entzündete, und demnach ein fortwährendes Ausſtrömen von Sauerſtoffgas ſtatt

finden mußte. Nur nach Ablauf dieſer Zeit entzündete ſich das Spähnchen erſt nach längerem Hineinhalten. Kohlenſaure Baryterde läßt die Kohlenſäure beim Glühen mit Kohlenpulver als Kohlenoxydgas fahren und verwandelt ſich in Ätzbaryt. Schwerſpath wird durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum reduzirt, indem die Kohle ſowohl den Sauerſtoff der Erde als den Sauerſtoff der Säure aufnimmt und als kohlenſaures Gas entweicht; kommt nun die Auflöſung des Schwefelbaryums mit Kupferoxyd in Berührung, ſo geht der Sauerſt. des letztern an das Baryum und das hergeſtellte Kupfer verbindet ſich mit dem Schwefel zu Schwefelkupfer, die entſtandene Baryterde aber bleibt im Waſſer gelöſt. Durchs Glühen des Schwerſpaths mit Weinſtein entſteht kohlenſ. Kali, das dann mittelſt doppelter Verwandtſchaft kohlenſ. Baryterde erzeugt. Wird Barytſalpeter mit Eiſen geglüht, ſo entſteht zugleich Eiſenoxyd, welches zurückbleibt, bei Überſchuß an Eiſen entſteht auch etwas Baryum-Eiſen.

Die Baryterde ſtellt eine grauliche weiße, leicht zerreibliche Maſſe dar, ihr ſp. G. iſt = 4. Sie hat einen ſehr ätzenden, urinöſen Geſchmack, der ſtärker iſt als der der Kalkerde, jedoch weniger heftig, als der der feuerbeſtändigen Alkalien; auf die Pflanzenfarben reagirt ſie alkaliſch, daher man ſie auch den alkaliſchen Erden beizählt. Sie beſitzt auch, abgeſehen von der Ätzkraft, gleich allen Barytſalzen (mit Ausnahme des Schwerſpaths), giftige Wirkungen. Im gewöhnlichen Ofenfeuer iſt ſie zwar nicht ſchmelzbar, wird jedoch härter und bekommt im Innern einen Stich ins Blaugrüne; vor dem Knallgas- und Sauerſtoffgasgebläſe fließt ſie zu einer bleifarbenen Schlacke, die ſich an der Luft mit einem weißen Pulver bedeckt. Mit Vitriolöl übergoſſen, geräth ſie gleich der Bittererde ins Glühen, aber nur dann, wenn ſie völlig rein iſt und keinen Rückhalt an Säure mehr beſitzt. An der Luft zieht ſie begierig Feuchtigkeit an, ſie bläht ſich auf, es wird Wärme frei, und die Baryterde zerfällt mit eben den Erſcheinungen, wie Kalkerde zu einem weißen Pulver, das nach und nach Kohlenſäure anzieht, die Ätzbarkeit verliert und bedeutend am Gewichte zunimmt. Setzt man geſchmolzene Baryterde in einer porcellanenen Taſſe der Einwirkung der Luft aus, ſo zerſpringt dieſe durch die Gewalt, welche die ſich ausdehnenden Theile der Baryterde ausüben. Durch nach und nach aufgegoſſenes Waſſer wird die Baryterde gleich der Kalkerde gelöſcht, die Wirkung erfolgt aber ungleich raſcher und es findet die Entwicklung einer größern Menge Wärme ſtatt, die oft bis zum Glühen geht. Das Waſſer verbindet ſich chemiſch mit der Erde zu Barythydrat, welches ein weißes Pulver darſtellt und 10 PC. Waſſer enthält, welches es auch in der heftigſten Glühhitze nicht fahren läßt, außer ſofern Kohlenſ. an deſſen Stelle tritt. Das Hydrat wird auch durch Schmelzen der Barytkryſtalle im Silbertiegel bis zum Glühen erhalten, in welchem Fall es als eine geſchmolzene weiße Maſſe erſcheint. Wird es auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht, ſo verbreitet es ein phosphoriſches Licht, ſchmilzt unter ſtarkem Aufwallen (von Zerſetzung des Waſſers herrührend), fließt zu Kügelchen, die ſchnell in die Kohle eindringen und eine harte Maſſe bilden. Die Baryterde iſt in 30 Thei-

len kaltem und 2 Theilen kochendem Waſſer auflöslich. Die Auflöſung, welche Barytwaſſer genannt wird, iſt waſſerhell, hat einen ſcharfen ätzenden Geſchmack, reagirt ſtark alkaliſch, zieht aus der Luft Kohlenſäure an, ſich mit einem Häutchen bedeckend, das dann als kohlenſaurer Baryt zu Boden fällt. Derſelbe Erfolg findet ſtatt, wenn man Kohlenſäure gasförmig hindurchgehen läßt, oder ein kohlenſaures Alkali zuſetzt. Schwefelſäure und alle ſchwefelſauren Salze fällen aus dem Barytwaſſer ſchwefelſauren Baryt, der in verdünnten Säuren faſt unauflöslich iſt. Aus der geſättigten heißen Auflöſung der Baryterde ſcheidet ſich beim Erkalten der größte Theil der aufgelöſten Erde in waſſerhellen ſäulenförmigen Kryſtallen aus, die 50 oder nach Dalton 70, nach Artus aber nur 24 PC. Waſſer enthalten. Auch aus der concentr. Auflöſung des Chlorbaryums, des ſalpeter= oder eſſigſauren Baryts, ſchlägt Ätzkali in der Kälte Barytkryſtalle nieder, welche man ſo lange mit kaltem Alkohol ausſüßt, bis alles Kaliſalz entzogen iſt, dann in heißem Waſſer auflöſt und kryſtalliſiren läßt. Die kryſtalliſirte Baryterde kommt bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers in wäßrigen Fluß, bei ſtärkerer Hitze verdunſtet das Waſſer und Baryterdehydrat bleibt zurück. An der Luft zieht ſie Kohlenſäure an und zerfällt zu Staub. Kochendes Waſſer löſt jede beliebige Menge kryſtalliſirter Baryterde auf, weil ſie bei dieſer Temper. in wäßrigen Fluß kommt.

Die Baryterde bewirkt bei einer hohen Temperatur das Schmelzen der Kieſel= und Alaunerde, wie es das Kali und das Natrum thun; ſie kann daher wie dieſe zur Zerlegung der Steine dienen. Auf die Metalle ſcheint ſie ohne Wirkung zu ſeyn, mit mehreren Oxyden geht ſie aber eine Verbindung ein, ſo wie auch mit einigen Stoffen des organiſchen Reichs.

Mit Säuren bildet die Baryterde die Barytſalze und hat zu vielen Säuren von allen ſalzfähigen Baſen die größte Verwandtſchaft. Die Barytſalze haben alle ein beträchtliches ſpec. Gew., ſind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt iſt, und ſehr viele ſind in Waſſer ſchwer= oder unauflöslich; mit Ausnahme des Schwerſpaths werden ſie jedoch von der Salz= und Salpeterſ. aufgelöſt. Mit Schwefelſäure geben ſie einen weißen Niederſchlag; ſie werden auch durch kohlenſaure, phosphorſaure, ſauerklee= und bernſteinſaure Salze gefällt. In einer Auflöſung, welche $\frac{1}{534000}$ Barytſalpeter enthält, bringt freie Schwefelſäure, desgleichen Glauberſalzauflöſung, noch nach einigen Minuten eine ſehr leichte Trübung hervor. Die Barytſalze ſind, wenn die Säure nicht zerſetzbar iſt, feuerbeſtändig.

Man hat der reinen Baryterde wegen ihres kauſtiſchen Geſchmacks und großen Energie, mit welcher ſie auf viele Körper, vorzüglich die thieriſchen, wirkt, den Namen Ätzbaryt ertheilt und ſie zu der Klaſſe der Alkalien gezählt. Da ſie aber doch auch in vielen Eigenſchaften wieder von den Alkalien abweicht, z. B. in Verbindung mit Kohlenſäure alle alkaliſche Reaction ganz verloren hat, und ſich hier ganz den Erden gleich verhält, ſo iſt ſie mit mehr Recht auch fernerhin den Erden beizuzählen und unter die Abtheilung der alkaliſchen Erden zu ſtellen. Von der Kalkerde unterſcheidet ſie ſich

vorzüglich dadurch, daß ſie, mit Kohlenſäure verbunden, dieſelbe nur ſehr ſchwierig fahren läßt, was bei der kohlenſ. Kalkerde der Fall nicht iſt; ferner iſt ſie viel leichter in Waſſer auflöslich als jene und bildet mit den Baſen mit ganz anderen Eigenſchaften begabte Salze, ſo z. B. mit Salzſäure ein in Tafel kryſtalliſirbares Salz (Chlorbaryum) das an der Luft beſtändig iſt, während die Kalkerde damit ein leicht zerfließendes Salz darſtellt.

Der Baryt ſcheint unter gewiſſen Umſtänden in einen Zuſtand übergehen zu können, wo er den größten Theil ſeiner alkaliſchen Eigenſchaften verloren hat. Winterl nennt ihn in dieſem Zuſtand entbaſirten Baryt und will ihn durch Glühen des künſtlichen kohlenſauren Baryts, des ſalpeterſauren Baryts und aus dem heftig gebrannten Chlorbaryum dargeſtellt haben (Schuſter, Syſtem der dualiſtiſchen Ch. 1. B. S. 119), Meyer (ſ. am oben angef. Orte) hält ebenfalls den durch 7½ſtündiges Glühen des Barytſalpeters dargeſtellten Baryt für entbaſirten Baryt. Derſelbe hatte kaum noch einigen Geſchmack, war äußerſt ſchwer auflöslich; löſte ſich aber leichter in vegetabiliſchen Säuren auf, als der ätzende. Buchner (Rep. B. 12. S. 291) fand ebenfalls, daß dieſer von Meyer an ihn überſchickte Baryt zwar alkaliſch, aber ſehr mild, weit milder als die gereinigte Pottaſche, ſchmeckte, daß er aber 18 Proc. Kohlenſäure enthielt. Daß aber der aus ſalpeterſaurer Baryterde dargeſtellte Baryt nicht abſolut rein ſey, ſondern wenigſtens 8 Proc. kohlenſaure Baryterde enthalte, hat ſchon Klaproth (ſ. d. chemiſches Wörterbuch 1. B. S. 259) bemerkt. Raab (B. Repert. 12. B. S. 293) ſagt über dieſen Gegenſtand folgendes: Alle feuerbeſtändige Baſen und Salze verlieren durch anhaltendes Glühen ihren Waſſergehalt gänzlich oder zum Theil, Salze oft auch ihre Säure; die Moleküle der zurückbleibenden Baſen oder Salze legen ſich näher aneinander, dieſe werden dadurch dichter und härter, und widerſtehen den Auflöſungsmitteln viel länger, als in einem mit Waſſer begabten Zuſtande. Daher iſt geſchmolzenes und geglühtes Glauberſalz ſo ſchwer in Waſſer löslich, daß ſchon Mancher in Verſuchung kam, zwei verſchiedene Verbindungen der Schwefelſäure mit Natrum anzunehmen; wird es aber zerrieben und mit Waſſer gekocht, ſo zeigt die Auflöſung doch nur Glauberſalz ꝛc. Eben ſo hängt auch von der verminderten Auflöslichkeit der verminderte Geſchmack, das langſame Zerfließen, und der geringere (langſamere) Grad von Ätzbarkeit ab. Feuchter Zucker ſchmeckt ſüßer als trockner harter.

Die aus dem Schwerſpath abgeſchiedene Baryterde iſt gewöhnlich von geringen Mengen Strontianerde begleitet. Es läßt ſich die Strontianerde von der Baryterde dadurch unterſcheiden, daß, wenn man ein von der Erde, die man zu erkennen ſucht, gebildetes auflösliches Salz in Waſſer auflöſt, ſodann der Auflöſung ſchwefelſaures Natrum im Überſchuß zuſetzt, ſie filtrirt und nun in die klare Flüſſigkeit kohlenſaures Kali gießt, ein jetzt entſtehender Niederſchlag Strontianerde anzeigt; dagegen wenn die Flüſſigkeit hell bleibt, blos Baryterde (die durch das ſchwefelſ. Natr. ausgefällt wurde) vorhanden war. Neutraliſirt man ein Gemiſch von Baryt und Strontianwaſſer mit

Äpfelſäure, engt die Flüſſigkeit bis zum beginnenden Klebrigwerden ein, und fügt nun ſo lange eine geſättigte wäßrige Auflöſung von Äpfelſäure hinzu, als noch ein feiner kryſtalliniſcher Niederſchlag erfolgt, ſo beſteht dieſer aus ſaurem äpfelſ. Strontian, während ſaurer äpfelſaurer Baryt in der Flüſſigkeit verbleibt. Berzelius trennt beide Erden dadurch, daß er der Auflöſung derſelben in Salzſäure oder Eſſigſ. flüſſige kieſelhaltige Flußſäure zuſetzt, welche die Baryterde fällt, und beſtimmt durch das Gewicht des Niederſchlags die Baryterde. Eine ſehr geringe Menge Schwefelſäure ſchlägt den in der Flüſſigkeit gebliebenen Barytgehalt nieder, ohne auf den Strontian zu wirken. Die Flüſſigkeit wird filtrirt, bis zur Trockne abgedampft und mit Schwefelſäure zerſetzt, worauf die Strontianerde als ſchwefelſaures Salz gewogen wird. Nach Liebig (Geig. Magazin XXXIV S. 31) werden die Auflöſungen von Strontianſalzen durch jodſaures Natrum nicht gefällt, die auflöslichen neutralen Barytſalze hingegen ſogleich oder in einigen Minuten in weißen Flocken ſo vollkommen niedergeſchlagen, daß in der darüberſtehenden Flüſſigkeit kein Baryt mehr aufgelöſt bleibt. Die reine Baryterde muß ſich vollkommen im W. auflöſen, durch Bleizuckerlöſung nicht gefärbt, von Schwefelſäure aber ſo vollkommen gefällt werden, daß die überſtehende Flüſſigkeit beim Verdampfen keinen Rückſtand hinterläßt.

Die Baryterde kann noch einmal ſo viel Sauerſtoff aufnehmen, als ſie bereits enthält und dadurch in den Zuſtand eines Hyperoxyds übergehen. Dieſe Verbindung erfolgt, wenn waſſerleere Baryterde in einer mit Sauerſtoffgas gefüllten Glasröhre erhitzt wird, wo ſie das Sauerſtoffgas ſchnell verſchluckt. Auch dem durch Glühen aus ſalpeterſ. Baryt erhaltenen Ätzbaryt ſcheint nach Buchner Baryumhyperoxyd beigemiſcht zu ſeyn, das nach Quesneville (Annal. d. Ch. et de Ph. XXXV S. 108) durch Erhitzen des ſalpeterſ. Baryts in einer porcellanenen Retorte bis zur Sauerſtoffentwicklung dargeſtellte und in der Oxygenatmoſphäre erkaltete angebliche Hyperoxyd iſt, wie Berzelius bemerkt, bloß Stickſtoffoxydulbaryt. Eine andere Bereitungsart des Baryumſuperoxyds haben Liebig und Wöhler (Pogg. Annal. XXIV 172) beſchrieben. Man erhitzt kauſtiſche Baryterde in einem Platintiegel bis kaum zum Glühen, und ſtreut alsdann in kleinen Antheilen das gleiche Gewicht chlorſaures Kali darauf. Die Baryterde oxydirt ſich alsdann unter Feuerſcheinung auf Koſten des Sauerſtoffs in chlorſaurem Kali zu Superoxyd. Die erhaltene Maſſe, ein Gemenge von Chlorkalium mit Baryumſuperoxyd, wird durch Auswaſchen mit Waſſer von Chlorkalium befreit, ſodann gut ausgepreßt und an der Luft (ohne Wärmeanwendung) getrocknet. Nach de Saussure ſchießt das Baryumſuperoxyd in meßbaren Kryſtallen aus mit Kohlenſäure freier atmoſphäriſcher Luft durch längere Zeit in Berührung geweſenem Barytwaſſer an. Das Baryumſuperoxyd verwandelt ſich in der Hitze unter Entwicklung von Sauerſtoffgas in Baryt, zerſetzt ſich mit heißem Waſſer in Sauerſtoffgas und Barytwaſſer und wird durch viele Subſtanzen zerlegt, an die es ſeinen überſchüſſigen Sauerſtoff abgibt, und zur Baryterde zurückkehrt. Bei ſeiner Auflöſung in Salzſäure gibt es ſeinen überſchüſſigen

Sauerſtoff, indem es gewöhnliches Chlorbaryum bildet, an das Waſſer ab, dieſes in oxydirtes Waſſer verwandelnd.

Die Baryterde beſteht aus 1 At. Baryum und 1 At. Sauerſtoff, iſt demnach zuſammengeſetzt aus 89,55 Baryum und 10,45 Sauerſtoff. Sie wird durch Electricität, durch Kalium in der Glühhitze, durch Waſſerſtoffgas in der Hitze des Knallgasgebläſes zerſetzt. Von den Barytſalzen wird nur das Chlorbaryum (ſalzſaure Baryterde) als Arzneimittel, dann aber auch als Reagens angewendet. Daſſelbe findet ſich beim Artikel Chlor beſchrieben. In den Fällen, wo die Salzſäure hinderlich iſt, bedient man ſich ſtatt des Chlorbaryums als Reagens der ſalpeterſauren oder eſſigſauren Baryterde.

Das Baryum, die metalliſche Grundlage der Baryterde, wird erhalten, wenn man mit Waſſer befeuchtetes Baryterdehydrat im Kreiſe einer mächtigen voltaiſchen Säule durch eine Platinplatte poſitiv und durch ein in demſelben liegendes Queckſilberkügelchen negativ electriſirt, und das dadurch gewonnene Baryumamalgam in einer mit Steinöl angefüllten Glasröhre durch Feuer zerſetzt, wo dann das Baryum als ein weißgraues, ſchwachglänzendes und dehnbares, an der Luft und in Waſſer ſich oxydirendes und beim Erhitzen an der Luft verbrennendes Metall von 4,0 ſpec. Gewicht zurückbleibt.

Die Verbindung des Schwefels mit Baryum zu Schwefelbaryum (Baryum sulphuratum) kann auf verſchiedenen Wegen bewerkſtelligt werden. Der Reduktion des Schwerſpaths zu Schwefelbaryum iſt ſchon oben gedacht worden. Sie gelingt am beſten, wenn man den Schwerſpath mit ſo viel Kohle glüht, daß Kohlenoxydgas, nicht aber Kohlenſäure entweicht. Das richtige Verhältniß iſt dann 1 Theil Kohle auf 5 Th. Schwerſpath. Vortheilhaft iſt es, dem Gemenge noch etwas Colophonium, Harz oder Mehl zuzuſetzen, damit dieſe in der Hitze leicht ſchmelzenden Subſtanzen mit dem ſchwefelſ. Baryt in vollkommenere Berührung kommen, und ſo deren Kohle die Reduktion erleichtert. Man ſetze daher ein Gemenge aus 5 Th. fein gepulvertem Schwerſpath, 1 Th. Kohlenpulver und 1 Unze Colophonium in einem bedeckten Tiegel eine Stunde lang einer bis zum Weißglühen geſteigerten Hitze aus, wo dann das Schwefelbaryum als eine blaß leberfarbene (gewöhnlich von beigemengter Kohle ſchwarz gefärbte) Maſſe gewonnen wird. Setzt man, wie Buchholz vorgeſchlagen hat, halb ſo viel Kochſalz hinzu, als man Schwerſpath genommen hat, ſo geräth dies Gemenge leichter in Fluß, und die Zerſetzung erfolgt ſchon in der Rothglühhitze, wobei das Kochſalz nur als Schmelzungsmittel dient, ohne ſelbſt eine Zerſetzung zu erleiden, und es kann nachher das Schwefelbaryum durch Kryſtalliſation von dem Kochſalz geſchieden werden. Es läßt ſich auch das Schwefelbaryum aus dem Schwerſpath auf die Weiſe darſtellen, daß man das Gemenge aus 5 Schwerſpath und 1 Th. Kohlenpulver (am beſten von dem Steinkohlenruß) mit Mehlkleiſter zu einem Teige anrührt, dieſen in längliche Cylinder formt, ſie trocknet und dann in einem gewöhnlichen Windofen mit Holzkohle ſo ſchichtet, daß zwiſchen der unterſten Schicht und dem Roſte eine wenigſtens Fußhohe Lage

Kohlen befindlich iſt, dann glühende Kohlen auflegt und das Ganze fortbrennen läßt, bis der Ofen in volle Gluth gekommen iſt. Den obern Theil des Ofens bedeckt man nun mit Aſche und Backſteinen, ſchließt alle Züge deſſelben und läßt erkalten. Nach 5—6 Stunden iſt die Maſſe in Schwefelbaryum verwandelt. Zum Behuf der Bereitung auflöslicher Barytſalze findet Duflos folgende Zerſetzungsart des Schwerſpaths am zweckmäßigſten: Ein inniges Gemeng von 6 Th. feingepulv. Schwerſpath, 1½ Th. waſſerfreiem Glauberſalz, 1 Th. Kohlenpulver wird in einem gewöhnlichen Schmelztiegel einem 2ſtündigen heftigen Glühfeuer ausgeſetzt (durch Vermittelung des entſtehenden leichtflüſſigen Schwefelnatriums ſchmilzt hiebei die Maſſe leicht zuſammen, ohne doch vollkommen flüſſig zu werden), der Tiegel nach dem Erkalten zerſchlagen, die zuſammengeſinterte röthliche Maſſe herausgenommen, gröblich gepulvert und in derjenigen verdünnten Säure aufgelöſt, deren Salz man erhalten will. Dieſes Verfahren eignet ſich vorzüglich gut zur Darſtellung des ſalpeterſauren Baryts, deſſen Trennung von dem mitentſtandenen ſalpeterſ. Natr. durch die Kryſtalliſation wegen ſeiner geringern Auflöslichkeit vollſtändig bewerkſtelligt werden kann In denjenigen Fällen aber, wo die anzuwendende Säure mit beiden Baſen Salze von ziemlich gleicher Auflöslichkeit erzeugt, iſt es vortheilhafter, den Baryt als kohlenſaures Salz mittelſt kohlenſ. Natrums auszufällen, und dieſes dann in der betreffenden Säure aufzulöſen.

Schwefelbaryum entſteht ferner beim Glühen der kohlenſauren Baryterde mit Schwefel und wenn man über in einer Röhre erhitzten Baryt Schwefelwaſſerſtoff, ſo lange es verſchluckt wird, leitet.

Das Schwefelbaryum iſt blaß leberfarben, ſehr kauſtiſch von Geſchmack und ſich übrigens den Schwefelalkalimetallen ähnlich verhaltend. Es iſt in Waſſer ziemlich ſchwer auflöslich und kryſtalliſirt aus der concentrirten, heißen, wäſſerigen Löſung in weißen, durchſichtigen, tafelartigen, an der Luft ſchnell gelb werdenden Kryſtallen, die in 24 Theilen kaltem Waſſer auflöslich ſind. Bleibt beim Behandeln des gepulverten Schwefelbaryums mit der entſprechenden Menge heißem Waſſer (50 Th.) noch Vieles unaufgelöſt zurück (als Schwerſpath), ſo iſt die Reduction nur unvollkommen gelungen. Eine höhere Schweflungsſtufe des Baryums entſteht, wenn man das durch Reduktion des Schwerſpaths erhaltene Schwefelbaryum mit Waſſer und Schwefel kocht, wo eine dunkelgelbe Auflöſung erhalten wird. Verſetzt man dieſelbe mit Salzſäure, ſo fällt Schwefelmilch nieder, Schwefelwaſſerſtoffgas entweicht gasförmig und Chlorbaryum bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt zurück. Schwefelwaſſerſtoffſaures Schwefelbaryum entſteht, wenn durch Barytwaſſer oder durch die Auflöſung des einfachen Schwefelbaryums ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas durchſtrömt, als dieſes verſchluckt wird.

Wird der ſchwefelſaure Baryt mit nur wenig kohliger Materie behandelt, ſo daß ein nicht mit Kohle, ſondern mit etwas unzerſetztem Schwerſpath verbundenes Schwefelbaryum entſteht, ſo erhält man ein eigenthümliches Product, das den Namen Booniſcher Leuchtſtein oder Lichtmagnet er-

halten hat. Die Darſtellung deſſelben geſchieht folgendermaſſen: Reiner zu Pulver zerriebener Schwerſpath (mit Zuſatz von ganz wenig Bittererde, welche die Phosphorescenz des Leuchtſteins ſehr erhöhen ſoll) wird mit Traganthſchleim zu einem Teig angerührt, aus welchem man Figuren eines Meſſerrücken dick formt. Nachdem dieſe an einem warmen Ort ausgetrocknet worden, füllt man einen Windofen, auf deſſen Roſt einige glühende Kohlen befindlich ſind, bis oben mit kleinen todten Kohlen an, und legt auf dieſe die formirten Körper. So wie die Kohlen auf die Hälfte niedergebrannt ſind, wird der Ofen nochmals mit Kohlen angefüllt, und wenn auch dieſe verzehrt worden, finden ſich die Leuchtſteine auf dem Roſte des Ofens liegen. Bleiben dieſe Leuchtſteine einige Minuten an dem Tageslichte liegen, ſo leuchten ſie dann im Dunkeln wie eine glühende Kohle.

Bismuthum. Marcasita. Wismuth.

Das Wismuth iſt eins der am längſten bekannten Metalle. Früher wurde es jedoch oft mit Zinn, Blei und Antimon verwechſelt. Es kommt nicht ſehr häufig vor. Meiſtens findet es ſich gediegen, faſt immer etwas weniges ſilberhaltig, gewöhnlich in Kobalterzen, dann auch mit Schwefel vererzt als Wismuthglanz und ſelten oxydirt als Wismuthocker. Das Wismuth wird im Großen aus ſeinen Erzen durch eine mechaniſche Saigerung ausgeſchieden, indem die Erze zwiſchen Kohlen oder Holz erhitzt werden, wobei das Metall ausfließt und ſich in einer Grube unter dem Ofen ſammelt. Das auf dieſe Weiſe vor ſeiner Gangart ausgeſchmolzene Metall iſt jedoch nicht rein, ſondern mit andern Metallen, gewöhnlich Arſen, Eiſen ꝛc. verbunden; von dieſen Beimengungen wird es gereinigt und chemiſch rein dargeſtellt, wenn man das käufliche Wismuth in Salpeterſäure auflöſt, die Auflöſung mit Waſſer miſcht, welches das Wismuth als baſiſches ſalpeterſ. Salz niederſchlägt, während die andern in Oxyd verwandelten Metalle in der Auflöſung zurückbleiben, darauf den Niederſchlag trocknet, mit etwas ſchwarzem Fluß vermengt und bei gelindem Feuer in einem Tiegel reducirt. Das Metall findet ſich auf dem Boden des Tiegels und kann nach dem Erkalten durch heißes Waſſer von der aufſitzenden Salzmaſſe befreit werden.

Das Wismuth iſt röthlichweiß, hat viel Ähnlichkeit mit dem Antimon, beſteht aber aus breiten glänzenden, an einander gefügten Blättern, beſitzt vielen Glanz, iſt ſpröde, läßt ſich daher weder ſtrecken, noch zu Drathe ziehen, aber ſehr leicht zu Pulver ſtoßen, das eine graue Farbe beſitzt; das ganz reine Wismuth ſoll jedoch etwas biegſam ſeyn. Es iſt eins der leichtflüſſigſten Metalle, früher, als Blei, ſchmelzend und beim Erkalten ſchneller, als die meiſten andern Metalle, Kryſtalle bildend. Die Kryſtalliſation des Wismuths iſt nach Quesneville (Jour. de Ph. XVI. S. 554) vorzüglich ſchön zu erhalten, wenn man folgendermaſſen verfährt: Das Wismuth wird in einem Tiegel geſchmolzen, und von Zeit zu Zeit Stücke von Salpeter darauf geworfen: ſo erhält man es mehrere Stunden lang in einer Temperatur, daß der

Salpeter von dem Metall vollkommen zerſetzt wird. Die Erhitzung hat lange genug gedauert, wenn das mit einem Löffel herausgenommene Wismuth ſich beim Umſchütteln darin grün oder goldgelb färbt, und dieſe Farbe auch nach dem Erſtarren behält; zeigt ſich dagegen die umgeſchüttelte Probe roth, violett oder indigblau und wird ſie nach der Abkühlung farblos, ſo iſt es noch nicht fertig. Das ſchmelzende Metall wird nun in ein zuvor erwärmtes Gefäß von Tiegelmaſſe gegoſſen, und ſein zu ſchnelles Erkalten durch ein aufgelegtes Eiſenblech verhindert, auf das einige glühende Kohlen gelegt werden. Findet man beim Nachſehen die Oberfläche erſtarrt, ſo ſchmilzt man vermitelſt einer glühenden Kohle ein Loch hinein und gießt das noch flüſſige Metall aus. Dieſe Kryſtalliſation übertrifft an Schönheit Alles, was die Chemie nur aufzuweiſen hat; ſie erſcheint in purpurrothen, ſtahlblauen und ſmaragdgrünen, zollgroßen, äußerſt glänzenden Würfeln und quadratiſchen Säulen, welche zuweilen ganz hohl und meiſt treppenförmig ſind. Man muß aber wenigſtens 3 bis 4 Pfund auf einmal anwenden. Dieſe Behandlungsweiſe des Wismuths ſcheint ſich auf die Entfernung der fremden Metalle durch Oxydation zu gründen, unter denen beſonders das Arſen einer regelmäßigen Kryſtalliſation hinderlich iſt. Bei der Erſtarrung des Wismuths wird die zuerſt erſtarrte Oberfläche durchbrochen, und eine gewiſſe Menge geſchmolzenes Metall fließt heraus, ohne daß hiebei eine Gasentwicklung mitwirkend wäre. Es hat alſo das Wismuth, ſo wie das Waſſer, einen Punkt der höchſten Dichtigkeit, welcher kurz vor der Temperatur, wobei das Metall erſtarrt, eintritt, deshalb auch erſtarrendes Wismuth die Gefäße, worin es erſtarrt, unter denſelben Umſtänden, wie Waſſer, wenn es gefriert, zerſprengt. Das Wismuth iſt in einer höhern Temperatur flüchtig, kann daher in verſchloſſenen Gefäßen überdeſtillirt werden, wobei es ſich in Blättchen ſublimirt. Wird es an freier Luft bis zum Schmelzen erhitzt, ſo bedeckt es ſich bald mit einer gelblichbraunen Haut und verwandelt ſich, wenn man die Haut bei Seite ſchiebt, ſo daß alles Metall von der Luft berührt wird, in ein dunkelbraunes Pulver, **Wismuthaſche** genannt, das **Berzelius** als eine eigene Oxydationsſtufe (Wismuthſuboxyd), **Prouſt** aber als ein Gemeng von Metall und Oxyd betrachtet. Stärker erhitzt und dem Zutritt der Luft bloß geſtellt, fängt es an zu verdampfen und brennt endlich mit einer kaum wahrnehmbaren blauen Flamme, die in einen gelben Rauch übergeht, der ſich an kalten Körpern zu einem gelblichen Pulver, den ſogenannten **Wismuthblumen** (Flores bismuthi), verdichtet, die Wismuthoxyd ſind.

Die Wismuthaſche geht beim längern Erhitzen an der Luft ebenfalls in Oxyd über. Die beſte Art aber, das **Oxyd** zu bereiten, iſt, das aus der ſalpeterſ. Wismuthauflöſung gefällte baſiſch ſalpeterſaure Salz oder auch das kohlenſ. Wismuthoxyd zu glühen, bis es eine gelbe Farbe angenommen hat. Das **Wismuthoxyd** nimmt in der Hitze eine vorübergehende, pomeranzengelbe, dann röthlichgelbe Farbe an. Das aus dem baſiſch ſalpeterſ. Salz bereitete beſitzt ſtets eine gelbe Farbe, dagegen erſcheint es nach **Phillips** Angabe (Ph. Centralb. 1831. S. 776) oft von graulichſchwarzer oder bläulich-

ſchwarzer Farbe, wenn es aus dem baſiſch ſalzſ. Wismuth durch ein Alkali getrennt wird, ohne daß ſich Verunreinigungen nachweiſen laſſen, welche dieſen Unterſchied bedingen könnten. Das Wismuthoxyd ſchmilzt in der Glühhitze zu einem in der Hitze ſchwarzbraunen, nach dem Erkalten durchſichtigen, gelblichen Glaſe, das im Fluß Erden und Metalloxyde auflöſt und deshalb die Schmelztiegel leicht durchbohrt. Das Oxyd und das Wismuthglas werden ſchon durch Kohle vor dem Löthrohr zu Metall reduzirt, ſo wie auch, wenn man ſie, mit Fett, Kohlenſtaub oder ſchwarzem Fluſſe vermengt, dem Feuer ausſetzt. Das Wismuthoxyd beſteht aus 1 Doppelat. Wismuth und 3 At. Sauerſtoff, enthält alſo in 100 Theilen 89,87 Wismuth und 10,13 Sauerſtoff. Das Wismuth bildet noch eine höhere Oxydationsſtufe, wenn das Oxyd deſſelben im fein zerriebenen Zuſtande mit einer Löſung von chlorigſaurem Natrum ſo lange gekocht wird, bis es ſchwarzbraun geworden iſt. Dieſes Wismuthſuperoxyd gleicht dem Bleiſuperoxyd, zerfällt beim Erhitzen in Sauerſtoffgas und in Oxyd und verglimmt mit brennbaren Körpern lebhaft, wenn das Gemenge an einem Punkt angezündet wird. Wismuthoxydhydrat fällt beim Vermiſchen eines aufgelöſten Wismuthſalzes mit einem Alkali als ein weißes Pulver nieder, das in der Hitze in Oxyd übergeht. In den fixen Alkalien iſt das Wismuthoxyd auf naſſem Wege unauflöslich; denn weder Kali, noch Natrum, noch Barytwaſſer löſen davon etwas auf.

Das Waſſer hat keine Wirkung auf das Wismuth; ſelbſt wenn es über geſchmolzenes Wismuth getrieben wird, erleidet es keine Zerſetzung. Von der verdünnten Schwefelſäure und Salzſäure wird es unter Waſſerſtoffgasentbindung aufgelöſt; das eigentliche Auflöſungsmittel des Wismuths iſt indeſſen die Salpeterſäure, die es auch im gewäſſerten Zuſtande ſchnell auflöſt (ſ. Bismuth. nitric.). Berzelius hat in ſeinem 14. Jahresbericht S. 157 geäußert, daß es noch die Frage ſey, ob das nach Duflos (ſiehe oben S. 168) aus dem neutralen, kryſtalliſirten Wismuthſalpeter dargeſtellte Mag. Bismuthi auch dieſelbe Zuſammenſetzung habe, wie das nach der Vorſchrift der meiſten Pharmacopöen aus der ſauren Löſung niedergeſchlagene. Herberger (B. Rep. V. S. 289) behandelte, um dieſe Frage zu entſcheiden, 2 Unzen Wismuthmetall nach der baierſchen Pharmac. und erhielt 7 Drach. 52 Gran eines grobſchuppigen, ſchweren, glänzenden Präparats; dagegen erhielt er von dem aus derſelben Menge Wismuthmetall bereiteten Wismuthſalpeter nach Duflos Verfahren 2 Unzen 1 Drachme eines der gebrannten Magneſia bis auf einen matten Perlglanz ſehr ähnlichen Präparats. Bei der Analyſe zeigten beide Präparate eine gleiche Zuſammenſetzung. Es beſteht nehmlich aus 4 At. Wismuthoxyd, 1 At. Salpeterſäure und 3 At. Waſſer. Das Duflos'ſche Präparat behält jedoch hartnäckig unbeſtimmte Mengen von neutralem Salz zurück; es muß daher ſehr gut ausgewaſchen werden; doch ſcheint ein zu lange fortgeſetztes Auswaſchen die baſiſche Verbindung wieder zu zerlegen. Buchner macht ferner auf den bisher nicht gehörig beachteten Punkt aufmerkſam, daß das Mag. Bism., wenn es richtig dargeſtellt iſt, Lakmustinktur röthen muß; denn es kam ſchon der Fall vor, daß ein Mag. Bism. bei der Viſitation

dieſer ſauren Reaction wegen verworfen wurde. Das Wismuth wird aus ſeinen Auflöſungen durch Zink, Zinn, Kadmium und Kupfer metalliſch gefällt. Die Wismuthſalze werden, wenn ſie keinen zu großen Säureüberſchuß enthalten, durch Waſſer meiſtens in ein auflösliches ſaures und in ein unauflösliches baſiſches Salz zerlegt. Durch Hydrothionſäure werden die aufgelöſten Wismuthſalze bräunlichſchwarz zu Schwefelwismuth gefällt. Mit dem Schwefel läßt es ſich zuſammenſchmelzen, mit dem Phosphor erfolgt die Verbindung jedoch ſchwierig. Mit Chlor bildet das Wismuth eine grauweiße, undurchſichtige, nicht kryſtalliſirbare Maſſe, die ſich ſublimiren läßt und früher Wismuthbutter genannt wurde. Die Metalle verbinden ſich faſt alle mit dem Wismuth leicht, es trägt öfters dazu bei, die Verbindung leichtflüſſig zu machen. In den Künſten dient es zu verſchiedenen leichtflüſſigen Miſchungen für Löthungen und Abdrücke. 8 Theile Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn geben ein ſo leichtflüſſiges Metall, das ſchon beim Siedpunkt des Waſſers ſchmilzt und über einem Licht in einem Stück ſteifen Papier flüſſig gemacht werden kann, ohne daß letzteres verbrennt. 1 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn geben das ſogenannte Bleigießerloth. 177 Th. Zinn, 310 Th. Blei, 497 Wismuth, welchen man nach dem Schmelzen in gelinder Hitze, nachdem man den Tiegel vom Feuer entfernt hat, unter beſtändigem Umrühren 101,26 Th. vorher erwärmtes Queckſilber zuſetzt, geben nach G ö b e l ein Metallgemiſch, welches noch bei + 62° R. vollkommen flüſſig iſt, bei + 54° aber weich und amalgamartig wird und erſt bei + 48° erſtarrt.

Bleibt bei der Auflöſung des Wismuths in Salpeterſäure ein weißer Rückſtand, ſo iſt es mit Zinn verbunden geweſen. Eiſen gibt ſich zu erkennen, wenn die über dem mit Waſſer aus der ſalpeterſauren Auflöſung gefällten Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit durch Cyaneiſenkalium blau gefärbt wird, und vorhandenes Kupfer wird durch den mit eben dieſem Reagens entſtehenden braunen Präcipitat angezeigt. Arſenik fällt auf zugeſetztes Kalkwaſſer als arſenigſaure Kalkerde nieder, die dann auf die bei Arſenik beſchriebene Weiſe weiter zu unterſuchen iſt. Eine Verfälſchung des Wismuths mit Blei iſt dadurch zu erkennen, daß, wenn man in eine kalte Auflöſung, welche beide Metallſalze enthält, gepulverten kohlenſ. Kalk trägt, bloß das Wismuthſalz zerſetzt, und alles Wismuthoxyd niedergeſchlagen wird, während das Bleiſalz aufgelöſt bleibt; aus der vom Bodenſatz abfiltrirten Flüſſigkeit kann dann das Bleioxyd mit Schwefelſäure als Bleivitriol ausgefällt werden. Hitze iſt aber dabei zu vermeiden, da ſonſt beide Salze ſo gänzlich zerſetzt werden, daß Schwefelammonium in der überſtehenden Flüſſigkeit keinen Metallgehalt mehr anzeigt. Die Prüfung mit chromſaurem Kali, welche ſich auf die Vorausſetzung gründete, daß chromſaures Blei in Salpeterſäure unauflöslich, das chromſaure Wismuth dagegen darin auflöslich ſey, iſt nicht praktiſch, da das chromſ. Blei nicht darin unlöslich, ſondern nur ſchwerer auflöslich iſt, als das chromſ. Wismuth.

Bromium. Brom.

Das Brom wurde vom Apotheker Balard in Montpellier im Jahr 1826 in der Mutterlauge entdeckt, die nach Auskryſtalliſirung des Kochſalzes aus dem Waſſer vom mittelländiſchen Meere zurückbleibt, worin es ſich in Verbindung mit Magneſium befindet und ein zerfließliches Salz darſtellt, das in der Flüſſigkeit zurückbleibt, nachdem das meiſte Kochſalz herauskryſtalliſirt iſt. Kindt und Wöhler fanden das Brom hierauf im Waſſer der Oſtſee, Gmelin und Hermbſtädt im Waſſer des todten Meeres; eben ſo iſt es faſt in allen Salzſoolen Deutſchlands, am reichlichſten in der Soole bei Creutznach, von verſchiedenen Chemikern gefunden worden. Ferner hat man es neben Jod in einigen Zinkerzen, dann auch im Steinſalz angetroffen, und endlich enthalten es auch die im Meere lebenden niedrigen Pflanzen und Thiergattungen. In allen den genannten Subſtanzen kommt es aber nur in geringer Menge vor. Das Brom erhält man dadurch, daß man in die nach Auskryſtalliſirung des Kochſalzes zurückbleibende Mutterlauge Chlorgas leitet, ſo lange als ſich letztere tief rothgelb färbt. Das Chlor, ſich wegen näherer Verwandtſchaft zum Magneſium mit demſelben verbindend, ſetzt das Brom in Freiheit; doch hat man einen Überſchuß von Chlor zu vermeiden, indem ſonſt zugleich Chlorbrom gebildet wird. Die bromhaltige Flüſſigkeit ſchüttelt man jetzt mit Äther, welcher das Brom aufnimmt und ſich ſchön hyacinthroth färbt. Der bromhaltige Äther wird hierauf von der entfärbten Mutterlauge abgegoſſen und möglichſt ſchnell mit Ätzkalilauge verſetzt (weil bei längerer Berührung des Broms mit dem Äther Bildung von Bromkohlenſtoff ſtatt findet), das Gemenge bis zur Entfärbung des Äthers geſchüttelt und letzterer mittelſt eines Scheidetrichters von der Salzlauge getrennt, welcher jetzt wiederum zur Auflöſung von Brom aus neuen Portionen von mit Chlor behandelter Mutterlauge angewendet werden kann. Das Kali, welches das Brom aus dem Äther aufgenommen hat, iſt jetzt in Bromkalium und bromſaures Kali umgewandelt worden, dadurch nehmlich, daß ein Antheil Brom ſich mit dem Sauerſtoff eines Antheil Kalis zur Bromſäure vereinigte, die mit dem unzerſetzten Kali bromſaures Kali bildete, während das reduzirte Kalium, mit dem übrigen Brom ſich verbindend, Bromkalium erzeugte. Man dampft die Salzauflöſung zur Trockne ab und glüht das Salz, damit alles dabei befindliche bromſaure Kali in Bromkalium verwandelt werde, indem durch die Hitze ſowohl der Sauerſtoff des Kali, als der Säure gasförmig entwickelt wird. Das erhaltene Bromkalium vermenge man jetzt mit der Hälfte feingeriebenen Braunſteins, gieße auf das in eine kleine Retorte gegebene Gemenge das gleiche Gewicht des Salzes vorher mit der Hälfte Waſſer verdünnter Vitriolſäure, leite die Mündung des Retortenhalſes unter die Oberfläche des in der Vorlage enthaltenen kalten Waſſers und erhitze jetzt den Inhalt der Retorte bis zum anhaltenden Sieden. Das Brom, ſich gasförmig entwickelnd, verdichtet ſich im Retortenhals zu kleinen Tropfen, die in das Waſſer hinabfließen und ſich allda anſammeln. Um es völlig rein zu haben, iſt es, nach-

dem das überſtehende Waſſer abgegoſſen worden, noch einmal über Chlorcalcium in einem kleinen Deſtillationsapparat zu rectifiziren. Bei beiden Deſtillationen muß die Vorlage durch kaltes Waſſer, Eis oder Schnee möglichſt abgekühlt werden. Wenn auf das Gemenge aus Bromkalium, Braunſtein und Schwefelſ. Wärme einwirkt, ſo verwandelt der überſchüſſige Sauerſt. des Braunſteins das Kalium des Bromkaliums in Kali, mit welchem ſich die Schwefelſ. zu ſchwefelſ. Kali verbindet, und das in Freiheit geſetzte Brom deſtillirt in die Vorlage über. Man kann auch das aus den Mutterlaugen der Salzſoolen durch Chlor ausgeſchiedene Brom, ohne es zuvor mit Äther auszuziehen und mittelſt Kali in Bromkalium verwandelt zu haben, ſogleich durch Deſtillation der Lauge erhalten; allein man muß dann vorher das in der Flüſſigkeit vorhandene Jod durch eine Kupferoxydauflöſung herausfällen (S. Jod). Desfoſſes hat die Bereitungsart des Broms dahin verbeſſert, daß er die eingekochte Salzlauge, nachdem ſich das Kochſalz herauskryſtalliſirt hat, mit Kalkhydrat vermiſcht und damit kochen läßt, die Flüſſigkeit von der gefällten Bittererde abfiltrirt, durch Verdunſten concentrirt und dann daraus entweder mit Chlor und Äther, wie oben angegeben, oder mit Braunſtein und Salzſäure das Brom abſcheidet. Das Brommagneſium, welches beim Kochen der Lauge zum Theil zerſetzt wird und Brom entweichen läßt, wird durch das Kalkhydrat in Bromcalcium und Talkerde umgewandelt, und da erſteres durch die Wärme allein keine Veränderung erleidet, ſo kann die Lauge ohne Verluſt an Brom bis zur gehörigen Concentration verdunſtet werden. Die Mutterlauge der Creutznacher Soole liefert Brom, wenn ſie nach Löwig bis auf ¼ abgedampft, durch Kryſtalliſation daraus die fremden Salze möglichſt entfernt, und der flüſſige Rückſtand mit Schwefelſ. und Braunſtein deſtillirt wird. Bei dieſen Darſtellungsarten des Broms entſteht häufig Chlorbrom, aus welchem ſich das Brom ausſcheiden läßt, wenn man die über dem Brom in der Vorlage ſtehende Flüſſigkeit mit Barytérdehydrat ſättigt, die Salzlauge bis zur Trockne verdunſtet und zur Umwandlung des bei dem Salz befindlichen bromſauren Baryt in Brombaryum die Salzmaſſe ſo lange glüht, als ſich Sauerſtoffgas entwickelt, nachher mit abſolutem Alkohol auszieht, der das Brombaryum auflöſt, das Chlorbaryum aber zurückläßt und nun erſteres mit Schwefelſ. und Braunſtein deſtillirt.

Das Brom iſt eine ſchwarzbraune, in dünnen Schichten hyacinthrothe Flüſſigkeit, von widrigem, höchſt durchdringendem, dem Chlor ähnlichem Geruch und ſchärfer ſchrumpfendem Geſchmack. Es beſitzt ein ſp. G. von 2,966, iſt ein Nichtleiter der Electrizität, färbt die Haut und andere organiſche Subſtanzen gelb, ſpäter braun und erregt auf erſterer heftiges Brennen und Entzündung. Bei einer Temperatur —22—25° erſtarrt es zu einer ſpröden, kryſtalliniſch-blättrigen, bleigrauen, metalliſch-glänzenden Maſſe, welche noch bei —12° feſt bleibt. Es iſt ſehr flüchtig, verdunſtet ſtark an der Luft, einen gelbbraunen Dampf verbreitend, kocht bei + 47° und bildet ein Gas, das die Farbe der ſalpetrigen Säure hat und über 5mal ſo ſchwer, als die atmoſph. Luft iſt. In dieſem Gas brennt Phosphor und mehrere Metalle, die Flamme

einer Kerze verlöſcht aber darin unter grünlichem Schein; es iſt ſelbſt nicht brennbar. Im Waſſer löſt ſich das Brom nur wenig; aber Alkohol und beſonders Äther nimmt es in beträchtlicher Menge auf, ſelbſt Baumöl löſt, wiewohl ſchwierig, etwas davon auf. Es ſinkt aber, ohne aufgelöſt zu werden, in Schwefelſ. unter, weshalb es recht gut in offenen Gefäßen unter einer Schicht dieſer S. aufbewahrt werden kann. Es bleicht und entfärbt, gleich dem Chlor, gefärbte vegetabiliſche Subſtanzen, zerſtört die Gerüche, Miasmen und Contagien auf dieſelbe Weiſe, ja nach Löwig ſoll es ſelbſt in letzterer Beziehung dem Chlor vorzuziehen ſeyn. Es wirkt giftig, verurſacht eingeathmet ein dem von dem Chlorgaſe verurſachten ähnliches Katarrhal-Leiden, welches aber nach einigen Stunden wieder verſchwindet und überhaupt ſelten einen ſo hohen Grad erreicht. — Mit dem Waſſer verbindet ſich das Brom zu einem Hydrat. Man erhält es, wenn Brom mit wenig W. dem Froſtpunct des letztern ausgeſetzt wird, in hyacinthrothen, regelmäßigen Oktaedern oder in Blättchen, welche unter + 15° unverändert bleiben, darüber aber in Brom und Waſſer zerfallen und aus 28 Th. Brom und 72 Waſſer beſtehen. Die Auflöſung des Broms in Waſſer iſt orangeroth, mit einer Schichte Bromdampf bedeckt, riecht und ſchmeckt ſtark nach Brom und gefriert bei — 29° noch nicht. Durch gelindes Erwärmen entweicht alles Brom und durch längeres Aufbewahren, beſonders im Lichte, verwandelt ſich das Bromwaſſer, welches eben ſo bleicht, wie Chlorwaſſer, in Bromwaſſerſtoffſäure durch Waſſerzerſetzung unter Entwicklung von Sauerſtoffgas.

Zu den chemiſch-einfachen Stoffen verhält ſich das Brom, wie das Chlor, dem es überhaupt ſehr ähnlich iſt, und es geht mit ihnen Verbindungen ein, die in ihren Eigenſchaften den entſprechenden Chlorverbindungen ſo gleich kommen, daß ſie oft nur ſchwer davon zu unterſcheiden ſind. Hinſichtlich ſeiner Verwandtſchaft zu den einfachen Stoffen ſteht es dem Chlor nach und wird daher von dieſem aus ſeinen Verbindungen ausgetrieben. Dem Jod aber geht es hierin vor. Mit dem Sauerſtoff verbindet es ſich nicht unmittelbar; aber in Berührung mit einem Alkali bringt es, gerade wie Chlor, ein bromſaures Salz und ein Brommetall hervor. Die Bromſäure wird durch Fällung des bromſauren Baryts mit Schwefelſäure und Abdampfung der ſauren Flüſſigkeit dargeſtellt. Die concentr. Säure iſt geruchlos, von rein ſaurem, nicht ätzendem Geſchmack, röthet anfangs das Lakmus, bleicht aber ſpäter die Farbe aus. Sie läßt ſich zum Theil unverändert überdeſtilliren; ein Theil wird aber in Brom und Sauerſtoffgas zerlegt. Die mit Sauerſtoff nicht geſättigten Sauerſtoffſäuren und alle Waſſerſtoffſäuren zerlegen die Bromſäure ſchnell. Mit Baſen bildet ſie die bromſauren Salze, welche mit den chlorſauren Salzen große Ähnlichkeit haben und eben ſo verpuffen, wobei ſie aber Bromdampf entwickeln. Wirkt aber Brom, auf dieſelbe Weiſe, wie Chlor, auf verdünnte wäſſerige Alkalien, ſo entſtehen den Chloralkalien ähnliche, bleichende Verbindungen. Die Bromſäure beſteht aus 1 At. Brom und 5 At. Sauerſtoff.

Mit Waſſerſtoff vereinigt ſich das Atom ebenfalls, wiewohl nicht leicht direct, und bildet damit die ſehr ſtarke Bromwaſſerſtoffſäure, Hydro-

bromſäure (Acidum hydrobromicum). Man kann dieſe Säure durch Zerlegung des Bromkaliums mit verdünnter Schwefelſäure bereiten, wo man ſie aber mit Brom und ſchwefliger Säure verunreinigt erhält. Rein wird ſie durch Erhitzen von Phosphor, Brom und wenig Waſſer gewonnen, wobei Feuerentwicklung ſtatt findet, und ſich phosphorige Säure und Bromwaſſerſtoffſäure bilden. Letztere entweicht als Gas und kann über Queckſilber aufgefangen werden. Der Phosphor oxydirt ſich auf Koſten des Waſſers, und der Waſſerſtoff deſſelben verbindet ſich mit dem Brom. Die gasförmige Bromwaſſerſtoffſäure iſt hinſichtlich ihrer äußeren Eigenſchaften eine dem ſalzſauren Gas ähnliche Waſſerſtoffſäure, welche einen demſelben gleichkommenden Geruch und ſauren Geſchmack beſitzt, an der Luft raucht, ſauer reagirt, nicht zum Athmen tauglich iſt und auf der Haut ein Jucken und Entzündung erregt. Chlor ſcheidet Brom daraus ab, ſich in Salzſäure verwandelnd, und zu den Metallen und ihren Oxyden verhält ſich die Bromwaſſerſtoffſäure, wie die Salzſäure; nur von Sauerſtoffgas wird es ſelbſt in der Glühitze nicht zerlegt. Sie wird ſehr raſch vom Waſſer abſorbirt und bildet damit, wenn es geſättigt iſt, eine rauchende Flüſſigkeit mit allen Eigenſchaften einer concentrirten Säure. Die wäſſerige Bromwaſſerſtoffſäure erhält man gewöhnlich, wenn man das auf obige Weiſe entwickelte Gas in Waſſer leitet; oder wenn man Phosphor, Brom und viel Waſſer zuſammenbringt und die Bromwaſſerſtoffſ. von der Phosphorſäure abdeſtillirt, oder wenn man Bromwaſſer und wäſſerige Schwefelwaſſerſtoffſ. zuſammen miſcht, den gefällten Schwefel abfiltrirt und das Filtrat durch Abdampfen concentrirt. Die concentrirte Säure iſt waſſerhell, von 1,29 ſp. Gew., raucht an der Luft ſtark, ſchmeckt ſtark ſauer, ſich übrigens, wie die gasförmige S., verhaltend. Mit Chlor oder Salpeterſäure vermiſcht, wird ſie gelb und löſt in beiden Fällen Gold auf. Auch Brom löſt ſie in bemerklicher Menge zu einer rothgelben Flüſſigkeit auf, die Gold auflöſt. Mit den Baſen verbindet ſich die Bromwaſſerſtoffſäure zu Brommetällen, welche in allen ihren Eigenſchaften und Verhältniſſen mit den Chlormetallen übereinkommen; nur entwickelt Chlor daraus Brom und der mit Silberauflöſung erhaltene weiße Niederſchlag (Bromſilber) iſt nur in concentrirtem Ammoniak löslich. Auch unmittelbar verbindet ſich das Brom mit den Metallen oft mit Licht und Wärmeentwicklung. Durch Zerlegung der Metalloxyde und Metalloxydſalze mit Brom und Bromwaſſerſtoffſ. erhält man ebenfalls Brommetalle (Bromſalze), die aber bis jetzt eben ſo wenig, als die Bromſäuren, officinell ſind, doch wird in der neuſten Zeit das Queckſilberbromür hie und da als Arzneimittel angewendet. Die Bromſalze ſind bei gewöhnlicher Temperatur feſt und nicht metalliſchglänzend, ſchmelzen entweder in der Hitze, oder verflüchtigen ſich, oder erleiden gar keine Veränderung und ſind zum Theil in Waſſer auflöslich. Das Brom färbt die Stärke gelb, den Alkohol und Äther hyacinthroth und oxydirt Holz, Kork, Harze, flüchtige Öle ꝛc. mittelſt ſeiner Verwandtſchaft zum Waſſerſtoff und dadurch herbeigeführten Waſſerzerſetzung.

Das Brom geht mit Phosphor, Schwefel, Jod und Chlor eine Verbindung ein. Bromkohlenſtoff entſteht nicht unmittelbar, ſondern durch Zerlegung des Jodkohlenſtoffs mit Brom und Trennung des Jodbromürs mit alkaliſcher Lauge. Dieſe Verbindung iſt eine naphthaartige ſüßſchmeckende Flüſſigkeit, welche unter + 5 feſt wird und dem Campher ähnlich iſt. Beim Zuſammentreffen von Brom und ölbildendem Gas, bei Einwirkung von Brom und Äther und Deſtillation der Miſchung bildet ſich ein Bromkohlenwaſſerſtoff. Brom und Cyan gehen auch eine Vereinigung ein. Bromwaſſerſtoffſäure und Phosphorwaſſerſtoff geben eine kryſtalliſirte Verbindung. — Leitet man Chlorgas in Brom und fängt man die ſich entwickelnden Dämpfe in einer kühlgehaltenen Vorlage auf, ſo entſteht eine röthlichgelbe Flüſſigkeit von durchdringendem Geruch und höchſt widerlichem Geſchmack, die ſehr flüchtig iſt und in ein dunkelgelbes dem Chloroxyd ähnliches Gas übergeht, in welchem mehrere Metalle zu Chlor und Brommetallen verbrennen. Mit Waſſer bildet das Chlorbrom in der Kälte ein feſtes gelbes Hydrat. — Um Brom und Chlor zu trennen, hat Berzelius (d. Lehrbuch der Chemie N. Aufl. B. 1 S. 254) folgendes Verfahren angegeben: Man ſättigt die wäſſerige Auflöſung des chlorhaltigen Broms vollſtändig mit Chlorgas. Sollte ſich das chlorhaltige Brom in einer ſalzhaltigen Flüſſigkeit befinden, ſo deſtillirt man es mit gehöriger Vorſicht in eine Waſſer enthaltende Vorlage ab, ſättigt dann das Deſtillat zuerſt mit Chlorgas und ſetzt ſo viel Ätzkali zu, bis die Flüſſigkeit farblos iſt. Hiebei bildet ſich Chlorkalium nebſt chlorſaurem und bromſ. Kali. Die Löſung wird nun mit Silberſalpeter gefällt, wodurch Chlorſilber und bromſaures Silberoxyd niederfallen. Der ausgewaſchene Niederſchlag wird in einer verkorkten Flaſche mit Barytwaſſer macerirt, wodurch ſich in der Flüſſigkeit bromſ. Baryt bildet, ohne daß das Chlorſilber zerſetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwaſſers, welches in Überſchuß angewandt worden ſeyn muß, erhält man kryſtall. bromſaure Baryterde; die, zur ſichern Befreiung von jeder Spur von Chlorbaryum mit ein wenig Alkohol von 0,84 gewaſchen werden kann; darauf verwandelt man ſie durch Glühen in Brombaryum und zerſetzt dieſes dann durch Braunſtein und Schwefelſäure. — Jod und Brom vereinigen ſich in 2 Verhältniſſen. Das feſte Jodbromür entſteht, wenn Brom mit überſchüſſigem Jod zuſammentrifft; das Jodbromid, eine dunkelbraune Flüſſigkeit, entſteht beim Überſchuß von Brom. Beide löſen ſich in Waſſer, ohne daſſelbe zu zerlegen.

Bromkalium (Brometum kalii) dient zur Darſtellung des Queckſilberbromürs und wird erhalten, wenn man zu Ätzkalilauge, welche vollkommen kohlenſäurefrei ſeyn muß, ſo lange Brom ſetzt, bis die Flüſſigkeit neutral geworden iſt und eine etwas röthliche Farbe angenommen hat. Es hat ſich jetzt nach der oben gegebenen Erklärung der hier ſtatt findenden Einwirkung beider Stoffe, des Kali und des Broms, aufeinander Bromkalium und bromſaures Kali gebildet, die beide in Waſſer lösliche Verbindungen darſtellen. Die Flüſſigkeit wird zur Trockne verdunſtet, das trockne Salz geglüht, um das bromſaure Kali zu zerſtören, ſo daß die ganze Salzmaſſe jetzt bloß aus Brom-

kalium beſteht. Man löſt das geglühte Salz nach dem Erkalten in Waſſer auf, filtrirt die Auflöſung und befördert dieſelbe durch Verdampfen zur Kryſtalliſation. Das Bromkalium kryſtalliſirt in weißen durchſichtigen Würfeln oder 4ſeitigen Tafeln und iſt dem Chlorkalium ſo ähnlich, daß man es durch bloßes Anſehen ſchwer von dieſem unterſcheiden kann. Sein Geſchmack iſt ſtechend ſalzig; es decrepitirt in der Hitze und ſchmilzt dann, ohne zerſetzt zu werden. An der Luft iſt es beſtändig und ſowohl in Waſſer, als in Alkohol auflöslich. Es beſteht aus gleichen Atomen Brom und Kalium. Vom Chlorkalium läßt es ſich dadurch unterſcheiden, daß Chlor daraus Brom abſcheidet, welches an ſeinem Geruch und ſeiner braunrothen Farbe leicht erkannt werden kann.

Bromqueckſilber (Brometum hydrargyri, Hydrargyrum bromatum) wird in neuerer Zeit als Arzneimittel angewendet. Queckſilber und Brom verbinden ſich in 2 Verhältniſſen, zu Bromür und Bromid, wovon erſteres dem Queckſilberchlorür, und letzteres dem Queckſilberchlorid ähnlich iſt. Das Queckſilberbromür (Brometum hydrargyrosum) fällt beim Zuſatz einer Auflöſung des ſauren ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls als ein weißes Pulver zu Boden und kann auch erhalten werden, wenn ein Gemenge von 36 Theilen Queckſilberbromid und 20 Theilen Queckſilber der Sublimation unterworfen wird, wo es ſich in weißen, faſerigen Kryſtallen ſublimirt. Das Queckſilberbromid (Brometum hydrargyricum, Hydrargyrum bibromatum) bildet ſich beim Zuſammentreffen von Brom mit Queckſilber unter Feuererſcheinung. Man kann es auf verſchiedene Weiſe bereiten: 1.) durch Sublimation eines Gemenges von gleichen Atomen ſchwefelſauren Queckſilberoxyds und Bromkaliums; 2.) durch ſo lange fortgeſetztes Schütteln von Queckſilber mit Brom und Waſſer, bis die braune Farbe der Flüſſigkeit und das Queckſilber verſchwunden ſind, ſodann durch Kochen mit Waſſer, Filtriren der heißen Löſung und Kryſtalliſation derſelben; 3.) durch Auflöſen von rothem Queckſilberoxyd in Bromwaſſerſtoffſäure und Kryſtalliſation der filtrirten Löſung, und 4.) auch durch doppelte Wahlverwandtſchaft, indem man eine verdünnte ſalpeterſaure Queckſilberoxydlöſung mit einer Auflöſung von Bromkalium verſetzt, das Salzgemenge zur Trockne abdampft, den Rückſtand mit kochendem Alkohol auszieht, der das Queckſilberbromid auflöſt, und die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert. Ragazzini (Ph. Centr. B. 1835. S. 291) empfiehlt die gebrannten Schwämme auf Queckſilberbromid zu benutzen, indem dieſe durch Behandlung mit ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd unlösliches Queckſilberjodid und auflösliches Queckſilberbromid geben, welches letztere man nur durch Waſſer auszuziehen, zur Trockne abzudampfen und durch Sublimation zu reinigen habe. Dieſes Verfahren dürfte jedoch keine praktiſche Anwendung finden. Das Queckſilberbromid bildet entweder plattgedrückte 4ſeitige Säulen oder kryſtalliſirt in ſilberweißen, dünnen, glänzenden Blättchen, hat einen ſcharf metalliſchen Geſchmack und wirkt auf den thieriſchen Organismus als ein ſtarkes Gift. In kaltem Waſſer iſt es ſehr ſchwer löslich; 4 bis 5 Theile kochendes Waſſer löſen zwar 1 Theil deſſelben auf, allein beim Erkalten ſcheidet es

ſich größtentheils wieder aus; nach Lassaigne (J. d. Ch. med. Avr. 1836. S. 177) löſen jedoch 100 Th. W. von + 9 1,05 davon auf; Alkohol und noch mehr Äther löſen es leicht auf. In der Hitze kommt es in Fluß und verflüchtigt ſich dann unzerſetzt. Nach v. Bonsdorff verbindet ſich das Queckſilberbromid mit electropoſitiven Brommetallen zu bromqueckſilberſauren Brommetallen.

Beide Bromqueckſilberpräparate ſind den entſprechenden Chlorqueckſilberſalzen ſo ähnlich, daß ſie nur durch die Eigenſchaft, bei Behandlung mit Chlor braunrothe Dämpfe von Brom zu geben, davon zu unterſcheiden ſind. Queckſilberbromid erleidet aber vom chromſauren Kali keine Veränderung, während Queckſilberchlorid aus ſeiner Löſung nach einiger Zeit gelblichroth gefällt wird. Man kann ſich daher dieſes Reagens bedienen, um Brom und Bromverbindungen auf Chlorgehalt zu prüfen. Will man z. B. wiſſen, ob Bromkalium nicht Chlorkalium oder Chlornatrium enthalte, ſo vermenge man das Salz mit gleichen Theilen Queckſilbervitriol und Braunſtein und unterwerfe das Pulver in einem Kölbchen einer Sublimation. Wird jetzt der erhaltene Sublimat, mit einer Löſung von chromſaurem Kali betröpfelt, mit rothen Punkten gefärbt, ſo iſt in dem Sublimat Queckſilberchlorid vorhanden. Das Reagens darf man aber nur in geringem Verhältniſſe tropfenweiſe anwenden, um die rothen Punkte deutlich zu beobachten, weil bei einem Überſchuſſe deſſelben die Farbenveränderung gelb ins Grüne und Blaue übergehend ausfällt. Die wäſſerige Auflöſung des Queckſilberbromids bildet zwar mit Eiweiß gleich dem Queckſilberſublimat eine Verbindung; dieſe bleibt aber bei einer 30fachen Verdünnung der Löſung, bei welcher der Sublimat noch Trübung und Fällung erzeugt, aufgelöſt.

Caffein. Caffeum.

In den Caffeebohnen findet ſich ein eigenthümlicher Stoff, der ſich daraus abgeſondert darſtellen läßt und den Namen Caffein, Caffeeſubſtanz erhalten hat. Man kann denſelben ſowohl aus dem gebrannten, als ungebrannten Caffee auf verſchiedene Weiſe ausſcheiden; die einfachſte beſteht in der von Runge zuerſt angegebenen und dann von Pfaff (Schw. Jour. LXI. S. 487) verbeſſerten Methode. Roher, gröblich zerſtoßener, arabiſcher Caffee oder Caffee von Portorico (damit der Caffee gepulvert werden kann, wird er vorher mit ſo viel Waſſer, bis er bedeckt iſt, übergoſſen, dann damit zum Sieden erhitzt und nun in gelinder Wärme unter ſtetem Umrühren beinahe ganz ausgetrocknet, welches nachher völlig in einem gelind erwärmten Ofen geſchieht) wird durch Übergießen mit kochendem deſt. Waſſer, Stehenlaſſen in gelinder Digeſtionswärme, Auspreſſen der Flüſſigkeit und Wiederholung dieſer Arbeit erſchöpft, wozu bei Anwendung von 6 Pfund Caffee 5 Ausziehungen, die 3 erſten mit 18 Pfund, die beiden letzten mit nur 9 Pf. Waſſer, erforderlich ſind. Sämmtliche zuſammengegoſſene Auszüge werden nun zuerſt nach dem Filtriren mit einer Auflöſung von Bleizucker, dann, wenn

dieſe nichts mehr fällt, nach geſchehener Filtration mit Bleieſſig niedergeſchlagen, und durch Schwefelwaſſerſtoffgas das überſchüſſig zugeſetzte Bleiſalz aus der Flüſſigkeit entfernt. Die wieder filtrirte Flüſſigkeit wird jetzt bis zu 8 Pfund Rückſtand verdunſtet, die in der braun gewordenen Flüſſigkeit befindliche freie Säure durch kohlenſ. Kali abgeſtumpft, wobei ein ziemlich reichlicher Niederſchlag, zum größern Theil aus kohlenſ. Kalkerde, zum kleinern aus kohlenſ. Magneſia beſtehend, niederfällt und nun die Flüſſigkeit nach nochmaliger Filtration weiter bis zur Hälfte abgedampft, wobei ſich noch ein Theil kohlenſ. Magneſia abſetzt. Die ſo weit eingeengte Flüſſigkeit iſt nun mit gereinigter Kohle zu kochen, zu filtriren und nochmals abzudunſten, wo ſich beim Erkalten das Caffein in etwas gefärbten, nadelförmigen Kryſtallen ausſcheidet, welche durch Auflöſen in Alkohol von 76 PC. und freiwilliges Verdunſten desſelben in reinem weißem Zuſtande erhalten werden. Die Mutterlauge gibt beim weitern Abrauchen noch eine neue, auf dieſelbe Weiſe zu reinigende Quantität.

Liebig und Wöhler (Annal. d. Ph. 1832. L. S. 17) kochen den mit Bleizucker gefällten Caffeeauszug ſo lange mit Bleioxydhydrat, bis eine neue hinzugefügte Portion desſelben nicht mehr gelbbraun gefärbt wird. Aus der abfiltrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirt ein bedeutender Antheil Caffein. Das zuerſt kryſtalliſirende Caffein iſt ſtets etwas gefärbt. Man reinigt es auf die Weiſe, daß man es nochmals mit etwas Bleioxydhydrat und Knochenkohle kocht und dann kryſtalliſiren läßt. Durch wiederholte Kryſtalliſationen, welche ſeiner Schwerlöslichkeit in kaltem W. wegen ſehr leicht vor ſich gehen, und durch jedesmaliges ſtarkes Auspreſſen zwiſchen Druckpapier erhält man es blendend weiß und von reinem Seidenglanze. Nach Döbereiner (Handbuch der pharm. Ch. S. 525) wird das Caffein vorzüglich leicht kryſtalliſirt erhalten, wenn man das Evaporat mit Alkohol behandelt, wodurch das Caffein aufgelöſt und von einer Portion Schleim, der der Kryſtalliſation desſelben hinderlich iſt, befreit wird. Aus der alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirt das Caffein leicht in der ihm eigenen Form. Es läßt ſich nach Zenneck Caffein auch dadurch erhalten, daß man Caffeepulver ſowohl von ungeröſtetem, als auch geröſtetem Caffee, mit gleich viel feinem Glaspulver zu beſſerer Zertheilung vermengt, zwiſchen 2 Uhrgläſern mittelſt der Lampe in einem Sandbade erhitzt, wo ſich das Caffein kryſtalliniſch, aber mit brenzlichem Öl verunreinigt, an das obere Uhrglas abſetzt. Oder anſtatt den Caffee unmittelbar der Sublimation zu unterwerfen, kann man auch denſelben (gepulvert) mit heißem Waſſer oder mit Alkohol oder mit Eſſigſ. ausziehen, und das abgedampfte Extrakt der Sublimation mit Glaspulver unterwerfen. Am meiſten Caffein wird erhalten, wenn man den wäſſerigen Auszug nach Behandlung mit Bleizucker und Schwefelwaſſerſtoff (und Filtration) verdampft und der Sublimation unterwirft.

Das gereinigte Caffein ſtellt eine lockere Maſſe von biegſamen, weißen, nur in größern Maſſen einen höchſt ſchwachen Stich ins Grünliche habenden, ſeidenglänzenden Nadeln dar, im äußern Anſehen ſehr den

durch Sublimation gewonnenen Benzoeblumen ähnlich. Die durch Sublimation gewonnenen Kryſtalle erſcheinen zum Theil in der Form von haarförmigen Nadeln und ſind mit etwas brenzlichem Öl verbunden. In verſchloſſenen Gefäßen läßt es ſich ſublimiren; iſt ihm durch Erhitzen ſein Kryſtallwaſſer entzogen worden, ſo iſt es ganz glanzlos und läßt ſich leicht zu einem zuſammenhängenden Pulver zerreiben, was vorher nicht gut geſchehen kann. Es iſt geruchlos, hat aber einen reinen, nicht widrig bittern Geſchmack. Es iſt in kaltem Waſſer wenig — nach Pfaff löſen 50 Th. W. bei mittlerer Temp. 1 Th. Caffein auf — bedeutend in kochendem Waſſer, und auch in Alkohol auflöslich. Es beſitzt keine alkaliſche Reaktion, löſt ſich zwar in Säuren auf, neutraliſirt dieſelben aber nicht. Es iſt die ſtickſtoffreichſte, vegetabiliſche Subſtanz, die bekannt iſt und ſeine chemiſche Conſtitution ſcheint der des Harnſtoffs am nächſten zu kommen. Nach Liebig und Wöhler iſt es zuſammengeſetzt aus 49,79 Kohlenſtoff, 5,08 Waſſerſtoff, 28,83 Stickſtoff und 16,30 Sauerſtoff, ſo daß das Caffein nach folgendem Atomenverhältniſſe zuſammengeſetzt iſt: 4 At. Kohlenſt., 5 At. Waſſerſt., 2 At. Stickſt., 1 At. Sauerſtoff.

Die Caffeebohnen enthalten nach Pfaff noch 2 Säuren (in Verbindung mit Kalk- und Talkerde), deren eine er aromatiſche Caffeeſäure, die andere Caffee-Gerbeſtoffſäure nennt. Beide ſind in dem Niederſchlag enthalten, den Bleizucker im Caffeedecoct hervorbringt. Die aromatiſche Caffeeſäure kann kryſtalliſirt erhalten werden, röthet Lakmus und neutraliſirt die Baſen vollſtändig. In ihrer Zuſammenſetzung kommt ſie der Äpfelſäure am nächſten, von der ſie ſich aber durch den eigenthümlichen aromatiſchen Geruch, den ſie bei ihrer Verflüchtigung verbreitet, ſchon hinlänglich unterſcheidet. Das Aroma, welches der Caffee beim Röſten verbreitet, rührt von der Zerſetzung der aromatiſchen Caffeeſäure in der Hitze her. Die Caffeegerbeſtoffſäure konnte nicht kryſtalliſirt erhalten werden; ſie hat einen ſehr ſauern und dabei zuſammenziehenden Geſchmack ohne alle Bitterkeit, iſt in Waſſer und abſolutem Alkohol auflöslich, färbt die Eiſenſalze ſmaragdgrün, und ſchlägt Eiweiß in Flocken nieder, wobei ſich die Flüſſigkeit nach einiger Zeit grasgrün färbt. Die übrigen Beſtandtheile der Caffeebohnen ſind: ein weißes, geſchmackloſes, ganz reinem Talg ähnliches Fett, welches 12 PC. beträgt und durch Schwefelkohlenſtoff ausgezogen werden kann, dann enthalten ſie 118 PC. eigenthümliches lichtbraunes Harz von ſpecifiſchem Geruch, und außerdem Eiweiß, Schleim, Faſerſtoff, auch etwas Gallusſäure und Zucker. Das über Caffeebohnen abgezogene Waſſer hat den eigenthümlichen, nicht ſtarken Geruch der Bohnen, opaliſirt etwas, gibt aber kein ätheriſches Öl zu erkennen. Die Abkochung des Caffees färbt ſich an der Luft grün; abgekochte Caffeebohnen, die noch mit Feuchtigkeit bedeckt ſind, nehmen eine grasgrüne Farbe an. Pfaff leitet die grüne Farbe von der in den Caffeebohnen enthaltenen Gallusſäure ab, welche durch das freie kohlenſaure Natrum im Eiweiß grün gefärbt werde.

Wird der Caffee gebrannt, ſo ſchwillt er auf; er kniſtert, wird braungelb; die Saamendecke, welche die Bohnen umgibt, löſt ſich ab, und da ſie

ſehr dünn iſt, kann ſie vom leichteſten Hauche hinweggeführt werden. Der geröſtete Caffee verbreitet den aromatiſchen, angenehmen Geruch, der von der Zerſetzung der aromatiſchen Caffeeſäure herrührt. Bei fortwährender Einwirkung der Wärme iſt der aufſteigende Dampf dichter, und die Bohnen erhalten eine braune Farbe, auch ändert ſich der Geruch und wird ſchwach empyreumatiſch. Der Caffee ſchwitzt, erſcheint auf der Oberfläche ölicht, hört auf zu dampfen und verkohlt ſich endlich ganz. Das Röſten entwickelt übrigens nicht allein das Aroma, ſondern ändert auch die übrigen Beſtandtheile des Caffees mehr oder weniger; ſo findet ſich in der Abkochung des geröſteten Caffees auch Gerbſtoff, der in dem ungebrannten Caffee nicht enthalten iſt. Das Caffeearom erhielt Zenneck (B. Rep. 37. B. S. 347) in aufgelöſter Geſtalt, als er geröſtetes Caffeepulver ohne oder mit Zuſatz von ein wenig Waſſer in einem Sandbade bei ſehr mäßiger Hitze und unter mehrmaligem Auflockern des Pulvers deſtillirte und das Deſtillat auffing; beſſer iſt es noch, die Deſtillation des Caffeepulvers mit aufgelöſter Weinſteinſäure oder Phosphorſ. vorzunehmen, wo das Aroma reiner auftritt. Das erhaltene Deſtillat iſt mit Eſſigſäure verunreinigt, dieſe wird durch Kochen der Flüſſigkeit mit Kupferoxyd und nachherige Deſtillation entfernt, wo dann die das Aroma aufgelöſt enthaltende Flüſſigkeit ganz waſſerhell erſcheint. Sie hat einen bittern, nicht ſcharfen Geſchmack und verhält ſich gegen Lakmus- und Curcumäpapier völlig indifferent. Das Aroma iſt auflöslich in Waſſer, Alkohol und Äther, indem es ſich mittelſt dieſer Flüſſigkeiten theils durch Infuſion, theils durch Deſtillation aus gebranntem Caffee ausziehen läßt. In der geröſteten Caffeebohne erhält es ſich zwar lange Zeit; aber in Verbindung mit Waſſer zerſetzt es ſich nach einiger Zeit und ſchimmelt. Nach Lampadius (Erdm. Journ. XIII S. 1) iſt das Aroma des Caffees eine ſich bei der Röſtung deſſelben erzeugende brenzlich aromatiſche Caffeeſäure, die er aus dem in einer Retorte mit angefügter Vorlage bei fortgeſetztem Schütteln bis zum Gelbbraunen geröſteten Caffee darſtellte. Sie war frei von Ammoniak und von Eſſigſäure; wird aber der Caffee bis zum Schwarzbraunen geröſtet, ſo iſt in dem Deſtillat auch freie Eſſigſäure, eſſigſ. Ammoniak und brenzliche Öltheile enthalten. Dieſe brenzlich aromatiſche Caffeeſäure iſt völlig klar, von angenehm aromatiſchen, dem röſtenden Caffee ähnlichen Geruche, bitterlich aromatiſchem Geſchmack und röthet ſtark Lakmus. Dr. Weis (Ph. Centr. B. 1832. S. 60) wollte die Erfahrung gemacht haben, daß der Dunſt des geröſteten Caffee eines der wirkſamſten Mittel ſey, um animaliſche und vegetabiliſche Effluvien nicht nur für den Geruch unſchädlich zu machen, ſondern auch völlig zu zerſtören. Lampadius (am oben angef. O.) beſtätigte dieſe Angabe. Dr. Schweizer (Pogg. Ann. S. 380) zeigte aber, daß das Caffeeempyreuma nicht zerſtörend (neutraliſirend), ſondern nur einhüllend für Gerüche wirkt, und in dieſer Eigenſchaft zwar dem Empyreuma von röſtenden Wachholderbeeren, Eicheln und Getreide voranſtehe, dagegen vom Empyreuma des brenzlichen Holzeſſigs noch übertroffen werde.

Calcaria. Calcia. Kalkerde. Kalk.

Die Kalkerde findet ſich in der Natur überaus häufig in allen 3 Naturreichen, doch nie rein, ſondern ſtets in Verbindung mit Säuren, namentlich mit Kohlenſäure, Schwefelſäure, Phosphorſ., ferner auch mit Kieſelerde vereinigt und mit dieſer viele Steine conſtituirend. Hie und da hat man jedoch auch reine Kalkerde angetroffen; ſo berichtet Wallerius, daß ſich an den Küſten von Marokko reine Kalkerde mit Natrum vorgefunden habe, und Monnet erwähnt, daß die Vulkane in Ober-Auvergne ſie ausgeworfen haben, in welchen Fällen wohl unterirdiſche Feuer die Entſtehung dieſer Erde veranlaſſen, indem ſie die in der natürlichen kohlenſ. Kalkerde enthaltene Säure verflüchtigen.

Die Darſtellung der Kalkerde geſchieht im Großen aus dem gemeinen Kalkſtein, der in eigenen Öfen (Kalköfen), welche ſehr ſtark ziehende Windöfen, ſtehende oder liegende ſind, einer hohen Temp., um die Kohlenſ. auszutreiben, ausgeſetzt wird. Die durch die Hitze aus dem Kalkſtein entbundene Säure wird hiebei gleich bei ihrem Auftreten durch die Luft von der Oberfläche des Kalks entfernt; denn, wenn dieſes nicht geſchähe, würde ſie durch ihren Druck die Entwicklung der noch gebundenen Kohlenſäure hindern. Noch leichter erfolgt die Entbindung der Kohlenſäure, wenn Waſſerdämpfe über den bis zum Glühen erhitzten Kalk ſtreichen können. Iſt das Brennen des Kalks gehörig geſchehen, ſo muß derſelbe gleichförmig von der Wirkung des Feuers getroffen worden ſeyn, ſo daß die einzelnen Stücke nicht etwa nur auf der Oberfläche, ſondern durch und durch gebrannt worden ſind. War das Feuer nicht ſtark genug, ſo brennt er ſich nur zu einem baſiſchen Carbonate, indem er nur die Hälfte ſeiner Kohlenſäure verliert. Dieß geſchieht vorzüglich dann leicht, wenn man den Kalkſtein zwiſchen Kohlen nur der Rothglühhitze ausſetzt, wo er 28 PC. ſeiner Kohlenſäure zurück behält; ja der gar gebrannte Kalk nimmt, wie Fuchs gefunden hat, zwiſchen rothglühenden Kohlen eben ſo viel Kohlenſäure wieder auf, als der Kalkſtein unter denſelben Umſtänden verliert.

Zu den meiſten pharmaceutiſchen Arbeiten kann der in den Kalkbrennereien aus dem gemeinen Kalkſtein dargeſtellte Kalk gebraucht werden; zu genauen chemiſchen Verſuchen muß man ihn ſelbſt aus Kreide, Marmor, Kalkſpath oder Auſterſchalen darſtellen, wobei der weiße Marmor den beſten Muſchelſchalen vorzuziehen iſt, da der Kalk aus letzteren immer etwas Schwefelcalcium enthält. Das Brennen des Marmors kann in einem Tiegel (oder ſtatt deſſen in einem Blumenaſch) geſchehen, in welchen man den in gröbliche Stücken zerſchlagenen Marmor einlegt und ihn nach und nach bis zum anfangenden Weißglühen erhitzt. Zweckmäßig iſt es hiebei, wenn der Tiegel am Boden durchlöchert iſt, damit vom Roſte des Ofens aus Luft einſtreichen kann; iſt dieß aber nicht der Fall, ſo muß fortwährend zwiſchen die Marmorſtücke Luft eingeblaſen werden; auch tröpfle man von Zeit zu Zeit etwas Waſſer auf den glühenden Inhalt des Tiegels und unterhalte dabei das Feuer bei dem angezeigten Grade ſo lange, bis eine herausgenommene Probe des

Kalks nach dem Erkalten mit Waſſer ſich lebhaft erhitzt und zu einem weißen Pulver zerfällt, welches vom Waſſer ohne Brauſen aufgelöſt wird. Man laſſe dann das Feuer ausgehen und bewahre den Kalk in einem vor dem Zutritt der Feuchtigkeit und der Kohlenſäure geſchützten Raum auf. Es kann aber auch der Kalk durch einen zu heftigen Feuergrad eine fehlerhafte Beſchaffenheit annehmen, die man mit dem Namen des todtgebrannten Kalks bezeichnet. Derſelbe enthält keine Kohlenſäure, iſt nicht ätzend, iſt geſchmacklos, erhitzt ſich nicht mit Waſſer, löſt ſich aber allmählig darin auf. Fuchs (Rep. B. 45. S. 29) bemerkt, daß, wenn das durch Austrocknen des Kalkbreis an der Luft entſtandene Hydro-Carbonat des Kalkes ſtark ausgeglüht wird, die Theile des Kalks etwas zuſammenbacken und derſelbe ſich nicht mehr, wie gewöhnlich, mit Waſſer löſcht, ſondern nur ſehr langſam und ohne bedeutende Erhöhung der Temperatur zu einem ſandartigen Pulver löſcht, welches ſich erſt nach längerer Zeit etwas feiner zertheilt. Es ſcheint demnach, daß die Theile des Kalks in der Lage, welche ſie bei der Bildung des Hydro-Carbonats angenommen haben, ſich beim Ausglühen einander mehr nähern, als gewöhnlich, ſo daß dann das Waſſer nicht mehr ſo leicht zwiſchen ſie eindringen kann. In dieſen Zuſtand kann vielleicht der Kalk auch bisweilen unter andern Umſtänden kommen und ſich in todtgebrannten Kalk verwandeln. Buchholz erhielt aus reinen Auſterſchalen durch ſtarkes Brennen todtgebrannten Kalk; übrigens iſt es auch bekannt, daß ſich der Muſchelkalk ſelten ſo gut löſchen läßt, wie der Bergkalk. Vielleicht iſt der kohlenſaure Kalk in den Muſcheln, und überhaupt in den organiſchen Körpern ganz anders geſtaltet, als im Mineralreiche. Auch ſolche Kalkarten, welche viel Kieſel- und Thonerde enthalten, werden bei hoher Temperatur leicht todtgebrannt; in dieſem Fall ſcheint aber die Kalkerde mit den andern Erden in innige Verbindung zu treten und dadurch unauflöslich im Waſſer zu werden. Wird der kohlenſaure Kalk im gepulverten und feſt zuſammengedrückten Zuſtande gleich anfangs bis zum Weißglühen erhitzt, ſo erweicht er, zieht ſich zuſammen und kann dann nur ſchwer entkohlenſäuert werden.

Die von der Kohlenſäure befreite reine Kalkerde beſitzt ein größeres Volumen, als der Kalkſtein vor dem Brennen hatte; ſie heißt jetzt lebendiger, ungelöſchter, auch gebrannter, ätzender Kalk (Calx viva, non extincta, usta) und ſtellt eine weiße, erdartige, leichte, zerreibliche Maſſe von 2,3 ſp. G. dar. Ihr Geſchmack iſt ſcharf ätzend alkaliſch und ſie zeigt alkaliſche Eigenſchaften, weshalb ſie auch den alkaliſchen Erden beigezählt, von Einigen ſogar ſelbſt den Alkalien zugeſellt wird. Sie äußert auf die thieriſche Organiſation ſehr zerſtörende Wirkungen, daher werden auch Leichen, bei denen man eine ſchnelle Zerſtörung beabſichtigt, mit Kalk überſchüttet. Sie gehört zu den ſehr feuerbeſtändigen Subſtanzen und iſt die ſtrengflüſſigſte unter allen Erden; nur in der Flamme des Knallgasgebläſes oder durch die mit Sauerſtoffgas angefachte Flamme iſt ſie auf der Kohle in Fluß zu bringen, wobei ſie ein herrliches, rothes Licht verbreitet. Gießt man auf gebrannten Kalk ungefähr $\frac{1}{4}$ ſeines Gewichts Waſſer, ſo ſaugt er dieſes unter Entſtehung

eines lebhaften Geräuſchs ſofort ein, und es wird mit ihm feſt. Darauf wird der Kalk allmählig heiß, und die Hitze ſteigt bisweilen ſo hoch, daß davon brennbare Körper, wie Schwefel und Schießpulver in Entzündung gerathen. Bei großen Quantitäten Kalk iſt im Finſtern auch ein Leuchten zu bemerken; ſelbſt mit Eis erhitzt ſich der Kalk bis auf 80° R. Ein Theil des Waſſers entbindet ſich als ſichtbarer Dampf, der zugleich viel Kalk mit fortreißt, von welchem der eigenthümliche Geruch herrührt, der ſich dabei verbreitet, und der Kalk zerfällt nun zu einem ſehr feinen Staube (Staubkalk, Mehlkalk). Als Weſtrumb (Handb. d. Apothekerk. 2. B. S. 137) mehrere Pfund friſch gebrannten Kalk an einem finſteren Ort mit Waſſer löſchte, entwickelte ſich beim Umrühren aus dem Kalk eine helle Flamme. Die Erhitzung, welche hier eintritt, rührt daher, daß das Waſſer, indem es mit dem Kalk in Verbindung tritt, ſeine gebundene Wärme fahren läßt; man nennt dieſe Operation das Löſchen des Kalks (Extinctio calcis) und den zerfallenen Kalk gelöſchten Kalk (Calx extincta) Kalkhydrat. Dieſes Kalkhydrat (Hydras calcariae) wird nach der bair. Phar. zum pharmaceutiſchen Gebrauch vorräthig gehalten und zu dieſem Zweck 1 Theil gebrannter Kalk allmählig mit ½ Th. Waſſer beſprengt, und das entſtandene Pulver ſogleich, nachdem es erkaltet iſt, in gut verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt. Es ſtellt ein zartes, weißes Pulver dar, das ſich mit Waſſer nicht weiter erhitzen darf. Behandelt man den zerfallenen Kalk mit mehr Waſſer, ſo verwandelt er ſich in einen Teig, Brei oder in eine dickliche Flüſſigkeit, in welchen Zuſtänden er zu verſchiedenen techniſchen Zwecken verwendet wird. Beim Löſchen des Kalks bemerkt man oft den Unterſchied, daß der eine mehr, der andere weniger Waſſer verſchluckt, jener ſtärker, dieſer weniger ſich erhitzt, jener mehr aufgeht, als dieſer, jener einen ſehr ſchlüpfrigen, dieſer einen viel weniger ſchlüpfrigen Teig bildet, weswegen man jenen auch fetten, dieſen dagegen magern Kalk nennt. Dieſer Unterſchied rührt zum Theil von der Structur und zum Theil von der Miſchung des Kalkſteins her, hauptſächlich von den verſchiedenen Quantitäten von Thon, welcher dem Kalkſtein gewöhnlich beigemengt iſt. Der gebrannte Kalk zerfällt, der atmoſphäriſchen Luft ausgeſetzt, nach und nach von ſelbſt, bekommt anfangs Riſſe und zerfällt endlich zu Staubkalk. Dieß geſchieht vermöge des in der Luft enthaltenen Waſſers, wobei der Kalk auch wieder Kohlenſäure aufnimmt, jedoch ſich, den Erfahrungen Fuchs zufolge, auch längere Zeit der Luft ausgeſetzt, nicht wieder vollkommen damit ſättigt, ſondern in eine Verbindung von kohlenſaurem Kalk und Kalkhydrat, alſo in ein Kalk-Hydrocarbonat verwandelt wird. In alten Mauern findet ſich zwar unter dem Mörtel mit Kohlenſäure vollkommen geſättigter Kalk, allein bei der Mörtelbildung, wo die Kohlenſäure nicht bloß in Gasform, ſondern auch mittelſt Waſſer zugeführt wird, wirken andere Urſachen; überhaupt zieht der Kalk viel ſchneller Kohlenſäure aus der Luft an, wenn er im teigartigen Zuſtande der Luft ausgeſetzt wird. Läßt man Kalkbrei in dünnen Lagen an der Luft austrocknen, ſo verwandelt er ſich in kurzer Zeit in ein Hydrocarbonat, was in ſeiner Miſchung von dem

oben erwähnten wenig abweicht. Der Kalkbrei hält das Waſſer ſehr ſtark zurück, und zwar um ſo ſtärker, je feiner er iſt; er trocknet daher auch nur ſehr langſam aus, wobei er ſtark ſchwindet und viele Riſſe bekommt. Wirkt bei abgehaltener Luft zugleich ein angemeſſener Druck mit, ſo erlangt das trockne Hydrat eine ſolche Conſiſtenz, daß es dem Marmor wenig nachgibt. Das Kalkhydrat kann auch in Kryſtalle gebracht werden; es beſteht aus 1 At. Kalkerde und 1 At. Waſſer. In ſchwacher Glühhitze verliert es ſein Waſſer und kehrt in den Zuſtand der gebrannten Kalkerde zurück.

Das Kalkhydrat löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 6 bis 700 Theilen Waſſer auf, von kochendem Waſſer erfordert es dagegen 1100 bis 1200 Theile. Die Auflöſung des Kalkhydrats heißt Kalkwaſſer (Aqua calcis, Aqua calcariae); die Anfertigung deſſelben geſchieht am beſten dadurch, daß man friſch gebrannten Kalk zuerſt in Kalkhydrat durch Beſprengen mit Waſſer verwandelt, dieſes dann mit 30 bis 50 Theilen Waſſer (Regen- oder Flußwaſſer) anrührt und die milchige Flüſſigkeit, Kalkmilch genannt, unter öfterm Umrühren ungefähr 48 Stunden ruhig ſtehen läßt, hierauf die klare Flüſſigkeit abgießt und in einer vor dem Zutritt der Luft verwahrten Flaſche aufbewahrt. Das rückſtändige Kalkhydrat kann zu mehrmaliger Bereitung des Kalkwaſſers benutzt werden, indem das Abgegoſſene immer wieder durch eine neue Quantität Waſſer erſetzt wird, bis der größere Theil des Kalks aufgelöſt iſt. Das Kalkwaſſer iſt vollkommen klar und durchſichtig, hat einen ſchrumpfenden, ſchwach alkaliſchen Geſchmack, färbt das Kurkumäpapier braun, den Veilchenſaft grün und ertheilt dem durch Säuren gerötheten Lakmuspapier die blaue Farbe wieder. Wird das Kalkwaſſer unbedeckt dem Zutritt der freien Luft ausgeſetzt, ſo bildet ſich bald auf der Oberfläche deſſelben ein Häutchen von kohlenſaurer Kalkerde, das allmählig dicker wird und zu Boden ſinkt. An die Stelle deſſelben erzeugt ſich ſofort ein neues, und dieſes dauert ſo lange, bis aller im Kalkwaſſer enthaltene Kalk niedergefallen, und das Waſſer geſchmacklos geworden iſt. Dieſe Kalkhäutchen werden **Kalkrahm** (Cremor calcis) genannt. Kalkwaſſer mit kohlenſaurem Gas oder kohlenſ. Waſſer gemiſcht, trübt ſich ſogleich ſtark und läßt den Kalk als ein weißes Pulver niederfallen. Iſt das zur Sättigung erforderliche Verhältniß genau getroffen worden, ſo iſt das Kalkwaſſer wieder zu gewöhnlichem Waſſer geworden. Tröpfelt man dagegen wenig Kalkwaſſer in kohlenſaures Waſſer, ſo entſteht zwar im Augenblick des Eintröpfelns eine Trübung, die aber ſogleich wieder verſchwindet, und wenn nicht zu viel Kalkwaſſer zugegoſſen worden, ſo wird das Waſſer vollkommen klar bleiben. Es iſt dieß eine Auflöſung der kohlenſ. Kalkerde in kohlenſ. Waſſer, die ſich aber, ſo wie daraus die Kohlenſ. durch Stehenlaſſen des Waſſers an der Luft oder beim Aufkochen entweicht, trübt und kohlenſ. Kalk fallen läßt. Auch wenn dem Kalkwaſſer etwas kohlenſaure Alkaliauflöſung zugeſetzt wird, ſcheidet ſich kohlenſ. Kalk aus. Unterwirft man das Kalkwaſſer der Deſtillation, ſo geht das Waſſer über, und die Kalkerde bleibt rein zurück; doch kann das übergehende Waſſer etwas Kalk mechaniſch mit überführen. Wird Kalkwaſſer aus einer Retorte bis zur

Hälfte abgezogen, ſo kryſtalliſirt aus der rückſtändigen Flüſſigkeit, wenn ſolche langſam erkaltet, Kalkhydrat in kleinen nadelförmigen Kryſtallen heraus. Beim Verdunſten des Kalkwaſſers unter der Glocke der Luftpumpe kryſtalliſirt das Kalkhydrat in regelmäßigen 6ſeitigen Prismen, die aus 76 Kalk und 24 Waſſer beſtehen. Ein gutes unverdorbenes Kalkwaſſer iſt an den angegebenen Eigenſchaften, ſo wie an dem reichlichen rothgelben Niederſchlag zu erkennen, den es in der Auflöſung des Queckſilberſublimats erzeugt. Um es immer gleich ſtark zu haben, kann man etwas Kalkhydrat in die Flaſche thun, und beim jedesmaligen Gebrauch das klare Waſſer von oben mit einem Heber abnehmen; es wird dadurch der ſich durch den Zutritt der Kohlenſäure etwa ausſcheidende Kalk ſogleich wieder erſetzt. Der Alkohol trübt das Kalkwaſſer ſtark, da die Kalkerde nur unbedeutend ſich in demſelben auflöſt. Wird Alkohol über Kalk deſtillirt, ſo nimmt er etwas davon mit herüber, und wenn man dieſen kalkhaltigen Alkohol noch wiederholt für ſich deſtillirt, ſo geht der Kalk jedesmal in die Vorlage über, ohne die geringſte Spur in der Retorte zurückzulaſſen. Die Kalkerde beſteht aus 1 At. Kalcium und 1 At. Sauerſtoff. Sie hat mit der Baryterde viele Ähnlichkeit, iſt aber in Waſſer weit ſchwerer auflöslich, als dieſe, und gibt mit Schwefelſäure ein in 500 Theilen Waſſer auflösliches Salz, das von Barytwaſſer, ſo wie von jedem auflöslichen Barytſalz zerſetzt und ſchwefelſaurer Baryt daraus gefällt wird; überdieß iſt das aus Kalk und Salzſ. entſtehende Salz an der Luft leicht zerfließlich, während der ſalzſaure Baryt an der Luft unverändert bleibt.

Die chemiſch reine Kalkerde löſt ſich in verdünnter Salzſäure vollſtändig ohne Brauſen auf, und ohne irgend eine riechende Materie (Schwefelwaſſerſtoffgas oder Blauſ.) zu entwickeln, und die Auflöſung darf weder von Blutlaugenſalz blau oder ſonſt gefärbt, noch vom Ammoniak weiß gefällt werden. Um die Gegenwart von Baryt- oder Strontianerde in der Kalkerde zu entdecken, verwandelt man die Kalkerde in kohlenſaure, löſt ſie in Salpeterſäure auf, dampft zur Trockne ab, und glüht in einem Tiegel, bis die Beſtandtheile der Salpeterſäure ausgetrieben ſind, kocht alsdann den Rückſtand mit Waſſer und filtrirt. Da Baryt- und Strontianerde in Waſſer weit löslicher ſind, als Kalkerde, ſo werden ſie hiebei vorzugsweiſe aufgelöſt. Bei Vermiſchung der filtrirten Löſung mit Schwefelſäure oder einem ſchwefelſ. Salz entſteht ein Niederſchlag, wenn eine jener Erden vorhanden war, und kocht man ſchwefelſaure Strontianerde mit Waſſer, ſo daß ſich davon eine Auflöſung bildet, und vermiſcht dieſe mit dem aus der zu unterſuchenden Erde bereiteten Kalkwaſſer, ſo trübt es ſich, wenn es Baryterde enthielt, bleibt aber klar, wenn es Strontianerde war.

Mit den Säuren bildet die Kalkerde die Kalkſalze. Dieſe ſind faſt alle farblos, theils in Waſſer auflöslich, theils unauflöslich oder ſchwerauflöslich, löſen ſich aber alle in Salpeterſäure auf. Die neutralen wäſſerigen Auflöſungen der Kalkſalze werden durch Kali und Natrum (nicht durch Ammoniak) zerſetzt, ſo wie auch mittelſt doppelter Verwandtſchaft durch kohlenſaure, boraxſaure, phosphorſaure und weinſteinſaure Alkalien, unauflösliche oder ſchwer-

lösliche Kalkſalze daraus gefällt werden. Aus nicht zu verdünnten Löſungen der Kalkſalze fällt Schwefelſäure, ſo wie die aufgelöſten ſchwefelſauren Salze, ſchwefelſaure Kalkerde, indem die Schwefelſäure den andern Säuren (mit Ausnahme der Kleeſäure) in der Verwandtſchaft zur Kalkerde vorgeht. Das empfindlichſte Reagens auf Kalk und deſſen Salze im gelöſten Zuſtande iſt aber die Sauerkleeſäure und die löslichen ſauerkleeſauren Salze, ſobald keine ſtärkern Säuren im freien Zuſtande vorhanden ſind. Sauerkleeſaures Kali-Ammoniak zeigt noch $\frac{1}{342000}$ ſalpeterſ. Kalk in einer Auflöſung durch eine nach 5 Minuten entſtehende geringe Trübung an.

Mit der Alaunerde geht die Kalkerde durchs Zuſammenſchmelzen eine Verbindung ein; die Verwandtſchaft beider Erden zeigt ſich auch dadurch, daß, wenn man eine Verbindung, in welcher Kalk- und Alaunerde aufgelöſt iſt, durch Ammoniak fällt, die Kalkerde, welche nicht durch Ammoniak fällbar iſt, zum Theil mit der Alaunerde präcipitirt wird. Zur Kieſelerde hat die Kalkerde ebenfalls eine große Anziehung; deſſen ungeachtet, und obgleich Kalk und Kieſelerde in ungeheuren Maſſen auf unſerer Erde vorkommen, ſo daß man ſie als die Hauptbeſtandtheile der feſten Erdmaſſe anſehen kann, kommen beide doch nur ſelten allein in Verbindung vor, wie z. B. als Tafelſpath, welches daher rührt, daß die Kieſelerde ein vorzügliches Beſtreben hat, ſich mit zwei oder mehreren Baſen zugleich zu verbinden; in ſolchen mehrfach zuſammengeſetzten Verbindungen, worin Thonerde und Eiſenoxyd meiſtens zugleich vorhanden ſind, kommt dann das Kalkſilicat häufig vor. Kalk- und Kieſelerde (Kalkhydrat mit Sand, oft auch Thon gemengt) geben das allgemein bekannte Baumaterial, den ſogenannten Mörtel, der zur Verbindung der Bauſteine dient, indem dieſe Miſchung bald erhärtet, und viel zuſammenhängender iſt, als wenn Kalk allein angewendet wird. Fuchs unterſcheidet 2 Arten von Mörtel, nehmlich den mechaniſchen und den chemiſchen. Bei jenem verbinden ſich der Kalk und Sand bloß durch die Adhäſionskraft, bei dieſem durch die chemiſche Anziehungskraft; doch ſcheint auch bei den erſtern eine chemiſche Verbindung mit der Zeit, wenigſtens zum Theil einzutreten, während ſich das überſchüſſige Kalkhydrat allmählig mit Kohlenſäure vereinigt, ſo daß der erhärtete Mörtel als ein Gemenge von kohlenſaurem Kalk und einem Zeolith zu betrachten iſt, und die Feſtigkeit eines alten Mörtels mit ſeinem Kohlenſäuregehalt im Verhältniß ſteht. Unter dem chemiſchen Mörtel (Waſſermörtel) wird ein ſolcher verſtanden, welcher unter Waſſer gut anzieht und darin nach und nach ſteinhart wird. Der Zuſatz zum Kalk muß aus ſolchen Silicaten beſtehen, welche durch ihre chemiſche Verwandtſchaft zu demſelben wirken; man nennt ſie auch Camente. Enthält der zu dieſem Mörtel beſtimmte Kalk keinen Thon, ſo wird ihm ein ſolcher Zuſchlag durch eine feingepulverte Kieſelthonverbindung gegeben.

Die Kalkerde iſt für die Künſte, Gewerbe und Ackerbau von der größten Wichtigkeit. Zu ihrer Hauptanwendung, nehmlich zum Bauen, braucht ſie nicht den höchſten Grad der Reinheit zu beſitzen, und es wird hier vorzüglich der blaulichgraue Kalkſtein, der klingend und hart iſt, vorgezogen. Als

Düngungsmittel wirkt ſie zum Theil dadurch, daß ſie als kohlenſ. Kalkerde ihren Gehalt an Kohlenſ. den Pflanzen als Nahrungsmittel abtritt, dieſe Gasart aber aus der Luft wieder einſaugt, und ſo den Pflanzen ſtets neuen Nahrungsſtoff zuführt; bei einem andern Boden kann ſie aber als gebrannte Kalkerde dadurch nützlich wirken, daß ſie die darin enthaltenen unzerſetzten organiſchen Stoffe auflöslich macht und ſie dadurch in Nahrungsmittel überführt. Öfters wird auch der kohlenſaure Kalk dadurch ein Beförderungsmittel der Vegetation, daß er in der Pflanze durch die Sauerkleeſäure zerſetzt uud zur Bildung der mehlreichen Saamenkörner verwandelt wird. Die Kalkerde erleichtert auch die Orydation mehrerer Metalle, verbindet ſich mit ihren Oryden durch das Zuſammenſchmelzen und gibt gefärbte Gläſer. Borar löſt den Kalk leicht zu einem klaren Glaſe auf, den kohlenſauren unter Aufbrauſen. Auch auf naſſem Wege verbindet ſie ſich mit mehreren Oryden. Mit den fetten Ölen verbindet ſich die Kalkerde zu ſeifenartigen Zuſammenſetzungen oder zur Kalkſeife. Der reine Kalk ſcheint verſchiedenen Modificationen zu unterliegen. So iſt nach Winterl (Schuſters Syſt. d. dual. Ch. S. 106) der bei der Deſtillation des eſſigſauren Kalks erhaltene Rückſtand zum Theil mit den Waſſerdämpfen flüchtig und reagirt in dieſer Luftform (Kalkluft) gar nicht mehr. Er nennt dieſen geſchmackloſen Kalk entbaſirten Kalk und bemerkt, daß ſolcher ſchon von Humbold (Zerlegung des Luftkreiſes S 65) in den Gewitterregen gefunden worden iſt. Auch den ſchon früher erwähnten todtgebrannten Kalk betrachtet Winterl als einen entbaſirten Kalk, der die alkaliſche Reaktion verloren hat.

Die Kalkerde wird durch weißglühendes Kalium, durch Phosphor, durch Schwefel und durch Schwefelkohlenſtoff zerſetzt. Die metalliſche Grundlage derſelben, das Calcium, kann auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt werden, wie das Baryum, wahrſcheinlich auch durch Behandlung des Chlorcalciums mit Kalium in hoher Temperatur. Es verhält ſich, wie das Baryum, iſt aber noch weißer und glänzender, als dieſes. An der Luft orydirt ſich das Calcium ſchnell wieder zu Kalkerde und löſt ſich in Waſſer unter Abſcheidung von Waſſerſtoffgas zu Kalkwaſſer auf.

Calcium und Schwefel verbinden ſich in mehreren Verhältniſſen mit einander; die aus ihrer Vereinigung reſultirende Verbindung des Schwefelcalcium (Sulphuretum calcii) kann auf mehrerlei Weiſe erhalten werden. Die erſte Schweflungsſtufe des Calciums entſteht, wenn Schwefelwaſſerſtoffgas über in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzte Kalkerde geleitet wird, ſo lange als ſich noch Waſſer erzeugt. Der Sauerſtoff aus der Kalkerde und der Waſſerſtoff aus dem Schwefelwaſſerſtoffgas verbinden ſich zu Waſſer, Calcium und Schwefel zu Schwefelcalcium. Dieſes erſte Schwefelcalcium iſt unter dem Namen Schwefelkalk, Kalkſchwefelleber (Calcaria sulphurata, Hepar sulphuris calcareum, Sulphuretum calcariae) officinell und wird nach folgenden Vorſchriften dargeſtellt, nach welchen

man es aber bald mehr, bald weniger mit ſchwefelſaurer Kalkerde vermengt erhält. a.) Nach Vorſchrift der Pr. Phar. werden 7 Theile feingepulverter Gyps mit 1 Theil Kohlenpulver genau vermengt, das Gemenge in einen Tiegel feſt eingedrückt, der Tiegel bedeckt, und das Ganze einem lebhaften Rothglühfeuer eine Stunde oder ſo lange ausgeſetzt, bis der Inhalt des Tiegels weiß oder weißgrau erſcheint, und eine kleine Probe deſſelben, mit verdünnter Salzſäure übergoſſen, ſich unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas bis auf einen kleinen Reſt darin auflöſt. Das Präparat iſt dann noch heiß in wohl zu verſchließende warme Gläſer zu bringen und zum Gebrauch aufzubewahren. Durch die Kohle werden in der Glühhitze ſowohl der Schwefelſäure als der Kalkerde der Sauerſtoff entzogen, Kohlenſäure und Kohlenoxydgas gebildet, welche entweichen, worauf nun Schwefel und Calcium zu Schwefelcalcium zuſammentreten. Bei dem vorgeſchriebenen Verhältniß der Kohle zur ſchwefelſauren Kalkerde, bleibt aber ein Theil der letztern unzerſetzt, die dann in das Schwefelcalcium mit übergeht. Eine vollſtändige Zerſetzung und mithin Bildung eines reinen Schwefelcalciums erfolgt nur dann, wenn man 4 Theile gebrannten (waſſerleeren), aufs feinſte zerriebenen Gyps mit 1 Theil Kohlenpulver, wie angegeben, behandelt. Man kann zur Darſtellung dieſes Präparats das Gemeng aus Gyps und Kohle auch in einem gußeiſernen Gefäß der Glühhitze übergeben, und dazu das Feuer eines Töpferofens benutzen. b.) Nach der Bair. Ph. ſollen zur Bereitung der Kalkſchwefelleber gleiche Theile Kalkerdehydrat und gereinigter Schwefel in einem irdenen Schmelztiegel, der bedeckt und mit feuchtem Thon verſchloſſen iſt, erhitzt werden, ſo daß das Gemenge einige Minuten lang ſchwach rothglühe. Statt der ätzenden Kalkerde kann man auch kohlenſaure anwenden, nach folgender Vorſchrift: c.) Man vermenge 1 Theil gereinigten Schwefel durch Reiben innigſt mit 2 Theilen gepulverten Auſterſchalen oder Kreide, drücke das Gemenge in einen Schmelztiegel feſt ein, bedecke daſſelbe mit einer etwa 1 Zoll hohen Lage gepulverter Kreide, den Tiegel ſelbſt aber mit einem Ziegelſtück, ſetze letztern dann in einen Windofen und erhitze denſelben nach und nach bis zum Rothglühen, welche Temperatur ¼ oder ½ Stunde lang gleichmäßig zu erhalten iſt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels von der aufliegenden Kreide getrennt und aufbewahrt. Wenn Schwefel mit kohlenſaurer oder ätzender Kalkerde geglüht wird, ſo verbindet ſich ein Theil Schwefel mit dem Sauerſtoff der Kalkerde zu Schwefelſäure, welche ſich mit einem Antheil der unzerſetzt gebliebenen Kalkerde zu Gyps vereinigt; das jetzt reduzirte Calcium tritt dagegen mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelcalcium zuſammen, ſo daß das auf dieſe Weiſe erhaltene Präparat ebenfalls, wie das nach Vorſchrift der P. Ph. gewonnene ein Gemenge aus 3 At. Schwefelcalcium und 1 At. ſchwefelſaurer Kalkerde darſtellt. Bei Anwendung von kohlenſaurer Kalkerde entweicht die Kohlenſäure derſelben gasförmig und ein etwaiger Überſchuß von Schwefel verändert das Reſultat nicht, weil das Calcium auf trocknem Wege mit dem Schwefel nur die erſte Schweflungsſtufe eingehen kann.

Das Schwefelcalcium, die Kalkſchwefelleber, iſt ein gelblichweißes, bisweilen auch wohl röthliches oder bräunliches Pulver, das einen hepatiſchen Geſchmack beſitzt, geruchlos iſt und ſich in 500 Th. kochendem Waſſer zu einer farbloſen Flüſſigkeit auflöſt, wobei es den Geruch nach Schwefelwaſſerſtoffgas ausſtößt. Säuren entwickeln daraus reichlich Schwefelwaſſerſtoffgas. Die Auflöſung verſchluckt hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas raſch und bildet damit hydrothionſaures Schwefelcalcium, das auch entſteht, wenn in erwärmte Kalkmilch Schwefelwaſſerſtoffgas geleitet wird. Beim Abdampfen dieſes Salzes, ſo wie beim Verdunſten der Auflöſung des einfachen Schwefelcalciums, entſtehen ſeidenglänzende Prismen von unverändertem Schwefelcalcium. Das Schwefelcalcium wird durch Glühen mit mehr Schwefel in keine höhere Schweflungsſtufe verwandelt. Wird es aber mit Schwefel und Waſſer gekocht, ſo entſteht eine dunkelgelbe Flüſſigkeit, welche Schwefelcalcium im Maximum aufgelöſt enthält. Dieſelbe Verbindung entſteht auch, wenn man ätzende Kalkerde mit Waſſer und Schwefel kocht. Wenn man hiebei das Waſſer, beſonders im Anfange, in kleinen Mengen zu dem Gemenge aus Ätzkalk und Schwefel gießt, ſo wird durch die entſtehende ſehr ſtarke Erhitzung, die Verbindung des Schwefels mit dem Radikal der Kalkerde ſehr befördert. Bei der Auflöſung des Schwefels in der Kalkerde auf naſſem Wege entſteht unterſchwefligſaure Kalkerde, und nicht ſchwefelſaure Kalkerde, wie dieß der Fall iſt, wenn ſich das Schwefelcalcium auf trocknem Wege bildet. Die durchs Kochen von 4 Th. Kalkhydrat, 10 Th. Schwefel und 64 Th. Waſſer entſtandene dunkelgelbe Auflöſung ſetzt, wenn ſie in einer verſtopften Flaſche ruhig ſtehen bleibt, nach längerer Zeit hyacinthrothe, ſäulenförmige Kryſtalle ab, die aus Schwefelcalcium auf der höchſten Schwefelungsſtufe beſtehen und fünfmal ſo viel Schwefel, als das erſte Schwefelcalcium enthalten. Die Auflöſung, aus welcher ſich die Kryſtalle abgeſchieden haben, enthält außer dieſer Verbindung auch einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebſt unterſchwefligſaurer Kalkerde aufgelöſt, und gibt auf Zuſatz von Salzſäure unter reichlicher Entbindung von Schwefelwaſſerſtoffgas Schwefelmilch als Präcipitat.

Das einfache Schwefelcalcium, welches wohl zuweilen auch innerlich, gewöhnlich aber nur äußerlich in Waſſer aufgelöſt, zu Bädern angewendet wird, auch zur Verfertigung der Hahnemanniſchen Probeflüſſigkeit dient, darf nicht mit Kohlentheilchen verunreinigt ſeyn und muß, wie ſchon oben erwähnt wurde, beim Übergießen mit einer Säure reichlich Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln; geſchieht die Entbindung dieſes Gaſes nur langſam, und bleibt bei der Auflöſung des Präparats in Salzſäure ein bedeutender Rückſtand, ſo muß es als untauglich verworfen werden.

Das Schwefelcalcium beſitzt gleich dem Schwefelbaryum die Eigenſchaft, daß es nach vorheriger Beſtrahlung im Dunkeln leuchtet. Canton ſtellte dieſen Leuchtſtein zuerſt dar, indem er gleiche Theile zart zerriebene Auſterſchalen und geſtoßenen Schwefel vermengte und das Gemenge 2 Stunden lang der Weißglühhitze ausſetzte. Die zuſammengebackene faſt ſchneeweiße Maſſe,

nachdem ſie einige Minuten dem Tageslichte ausgeſetzt worden, leuchtet mit einem ſchönen grünlichen Lichte.

Calcium und Phosphor verbinden ſich mit einander zu Phosphorcalcium, wenn man Phosphorſtücke auf in einem Glaſe glühenden Kalk wirft, oder Phosphordämpfe über in einer Glasröhre glühenden Kalk ſtreichen läßt. Auch wird die Kalkerde durch Glühen mit Phosphor zerſetzt, und Phosphorcalcium gebildet. Das Phosphorcalcium iſt ein röthlichbrauner, bei abgehaltener Feuchtigkeit geruchloſer Körper, der, an der Luft erhitzt, mit Glühen verbrennt und, in Waſſer geworfen, Phosphorwaſſerſtoffgas entwickelt, das ſich, ſo wie es mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung kommt, entzündet.

Calcium und Chlor geben, mit einander verbunden, Chlorcalcium, das unter dem Namen ſalzſaurer Kalk (Calcar. muriatica) als Arzneimittel aufgenommen worden iſt. Es wird bei Chlor eine Stelle finden.

An die beiden alkaliſchen Erden Kalk- und Schwererde reiht ſich noch eine 3te, nehmlich die Strontianerde an, die zwar nicht in die Pharmacie aufgenommen worden, aber ſehr häufig als ſchwefelſaure Strontianerde den Schwerſpath begleitet und deshalb, und da ſie auch im Karlsbader und Pyrmonter-Waſſer angetroffen wird, einer Erwähnung verdient. Die Strontianerde kommt nicht ſehr häufig vor und nur in Verbindung mit Schwefelſäure als Cöleſtin und mit Kohlenſäure verbunden im Arragonit. Ihre Darſtellung aus der ſchwefelſauren und kohlenſauren Verbindung geſchieht auf gleiche Weiſe, wie jene der Baryterde, mit welcher ſie auch überdieß die meiſte Ähnlichkeit hat. Sie beſitzt im reinen Zuſtande eine graulichweiße Farbe, iſt porös, ſchmeckt alkaliſch, reagirt auf die Pflanzenfarben gleich den Alkalien, wirkt aber weniger ätzend, als Kali, Natrum und Baryterde. Vor dem Löthrohr ſchmilzt ſie zwar nicht, wird aber mit einem weißen blendenden Licht umgeben. Ihr ſp. G. iſt geringer, als das der Baryterde, aber größer, als das der Kalkerde. Mit Waſſer zerfällt ſie unter Erhitzung zu einem weißen Pulver, Strontianerdehydrat, welches in der dunklen Rothglühhitze zu einer dünnflüſſigen, waſſerhellen Materie ſchmilzt, die beim Erkalten ſtrahlig und graulichweiß erſcheint. In Waſſer iſt ſie etwas minder löslich, als der Baryt und ſchießt aus der heißen Auflöſung beim Erkalten in länglich prismatiſchen Kryſtallen an, die gewöhnlich ſo dünn ſind, daß ſie nadelförmig erſcheinen; ſie enthalten über die Hälfte Kryſtallwaſſer. An der Luft zerfallen ſie zu kohlenſaurer Strontianerde. Die Strontianerde bildet mit Säuren den Barytſalzen ähnliche Verbindungen; ihre Verwandtſchaft zur Schwefelſäure iſt jedoch geringer als die der Baryterde; der ſchwefelſaure Strontian iſt auch in 3840 kochendem W. auflöslich. Vorzüglich unterſcheidet ſich der ſalzſaure Strontian (Chlorſtrontium) von dem Chlorbaryum durch ſeine nadelförmige Kryſtalliſation, durch ſeine leichtere Auflöslichkeit in Waſſer und dadurch, daß eine Auflöſung deſſelben in nicht zu ſehr entwäſſertem Alkohol mit karminrother Farbe, dagegen jene von ſalzſaurer Baryterde mit gelblich weißer Flamme brennt. Der kohlenſaure Strontian läßt übrigens, gleich dem kohlenſ. Baryt, die Kohlenſäure ſelbſt bei heftigem Feuer nicht ganz fahren, in-

ſofern er nicht mit Kohlenſtaub vermiſcht wird. Die Strontianſalze wirken nicht, wie jene der Baryterde, giftig.

Die Strontianerde beſteht ebenfalls aus einer eigenthümlichen metalliſchen Grundlage, dem Strontium und Sauerſtoff. Das Strontium wird auf ähnliche Weiſe, wie das Baryum, aus ſeinen Verbindungen dargeſtellt, und iſt dieſem auch in der Farbe und in ſeinem übrigen Verhalten ſehr ähnlich. Durch den Sauerſtoff der Luft wird es ſchnell in Strontianerde verwandelt.

Carbo. Kohle.

Die Kohle findet ſich in den drei verſchiedenen Naturreichen, und man unterſcheidet daher vegetabiliſche, animaliſche und mineraliſche. Alle organiſche Körper laſſen, wenn ſie ohne den Zutritt der Luft hinreichend erhitzt werden, als Rückſtand Kohle; dieſe Operation ſelbſt nennt man das Verkohlen der Körper.

Die vegetabiliſche oder Pflanzenkohle erhält man meiſtens nur aus Holzarten, daher der Name Holzkohle. Wird Holz einer trockenen Deſtillation, d. h. einer allmähligen Erhitzung in verſchloſſenem Raum bei mehr oder weniger abgehaltenem Luftzutritt unterworfen, ſo bilden ſich aus den Elementen deſſelben mancherlei Produkte, die theils gasförmig, theils in liquider Form erſcheinen, und Kohle bleibt zurück.

Im Großen geſchieht die Verkohlung des Holzes größtentheils in Meilern, dann auch in Gruben, Öfen und eiſernen Käſten. In den Meilern werden unter freiem Himmel Holzſcheite entweder neben einander aufgerichtet, oder wagerecht übereinander gelegt. Ein Theil des in einem Meiler enthaltenen Holzes wird ganz verbrennt, durch deſſen Verbrennungshitze dann das übrige verkohlt, welches man durch Bedeckung des Meilers und abwechſelnde Lüftung zu bewirken ſucht. Da das Holz bei der Erhitzung nicht ſchmilzt, ſo behält es nach dem Verkohlen noch die frühere Geſtalt. Die Kohle iſt mit einer unzähligen Menge von Poren durchzogen, die von den verflüchtigten Stoffen herrühren. Obgleich die Kohle (der Kohlenſtoff) den häufigſten Beſtandtheil des Holzes ausmacht, ſo iſt die Ausbeute derſelben, je nach der Beſchaffenheit des Holzes, der Art der Verkohlung, ob nehmlich dieſelbe in Meilern oder Öfen, bei langſamer oder ſchneller Hitze geſchah, verſchieden. Weißbuchenholz gibt z. B. bei ſchnellem Verkohlen 13,3 PC. Kohle, dagegen bei langſam vermehrter Hitze an 26,1 PC. Kohle. Bei gleicher Behandlung beim Verkohlen, z. B. bei langſam vermehrter Hitze, wo überhaupt das Maximum an Kohle erhalten wird, geben alle Holzarten eine ziemlich gleiche Menge Kohle, nehmlich 25 bis 28 PC. dem Gewicht nach, vorausgeſetzt, daß die Hölzer einen gleichen Grad der Trockenheit beſitzen, bei raſcher Verkohlung dagegen nur 12 bis 17 PC. Die Zerſetzung des Holzes beginnt zwar ſchon bei ziemlich niedriger Temperatur, wird aber erſt in der Rothglühhitze vollendet. Die Kohle von hartem Holze iſt ſchwer und feſt, von weicheren Holz-

arten aber leicht und locker. Gute Holzkohlen dürfen ſich nicht zerbröckeln, ſondern müſſen einen ſolchen Grad des Zuſammenhangs beſitzen, daß ſie klingen, wenn man ſie auf einen harten Körper fallen läßt, auch müſſen ſie einen geringen Glanz zeigen. Die ganz matten, weichen und ſtark abfärbenden Kohlen ſind zu ſtark gebrannt, d. h. ſie haben Kohlenſtoff verloren. Gute Kohlen dürfen auch beim Anbrennen keine rußende Flamme geben, ſonſt ſind ſie nur halbverkohlt und enthalten harzige Theile. Die wärmegebende Kraft der Kohle beim Verbrennen verhält ſich, wie ihre Dichtigkeit.

Die vegetabiliſche Kohle iſt aber kein reiner Kohlenſtoff; außer einem Antheil Waſſerſtoff, den ſie auch in der heftigſten Hitze nicht fahren läßt, enthält ſie noch fixe Stoffe beigemiſcht, die beim Verbrennen der Kohle die Aſche bilden, welche kohlenſaures Kali, ſchwefel-, ſalz- und phosphorſaures Kali, kohlenſaure Kalkerde, meiſt auch etwas weniges Eiſenoxyd, Manganoxyd, Kieſelerde, Thonerde enthält. Trommsdorf hält es für wahrſcheinlich, daß dieſe oxydirten Subſtanzen nicht als ſolche, ſondern im metalliſchen Zuſtande in der Kohle enthalten waren, daß daher die Kohle als eine Verbindung von Kohlenſtoff mit Metallen (auch Waſſerſtoff) anzuſehen iſt, daß aber während dem Verbrennen der Kohle nicht allein der Kohlenſtoff, ſondern auch die in der Kohle enthaltenen Metalle oxydirt werden. Von den Metalloxyden, gewöhnlich aber von noch unzerſtörten kohligen Theilchen kann die Aſche grau, ſchwärzlich, bräunlich ausſehen; bei vollkommener Verbrennung und ohne Metalloxyde iſt ſie weiß. Eine vorzüglich reine Kohle liefert der ausgekochte Lichen islandicus, das ausgekochte Korkholz, vorzüglich aber ausgewaſchener und in verſchloſſenen Gefäßen wohl ausgeglühter Kienruß. Zum Arzneigebrauch wird vorzüglich die Lindenkohle (Carbo tiliae) gewählt; doch ſteht ihr jede andere durch Verkohlung leichter Holzarten gewonnene Kohle keinesweges nach. Um ſie zu dieſem Zweck geſchickt zu machen, muß ſie gröblich gepulvert, mit Waſſer ausgekocht und in einem bedeckten Schmelztiegel ſo lange geglüht werden, bis aus dem im Deckel gelaſſenen Loch kein Rauch mehr entweicht. Von den rückſtändigen Kohlen bläſt man die wenige Aſche, welche ſich gebildet hat, ab, pulvert ſie und verwahrt ſie in einem gut verſchloſſenen Gefäße. Das Pulver iſt dann ſehr ſchwarz, etwas glänzend und leicht.

Die Pflanzenkohle erſcheint ſtets undurchſichtig ſchwarz, iſt geſchmack- und geruchlos, unſchmelzbar und vollkommen feuerbeſtändig, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird (dagegen verflüchtigt ſich Kohlenſtaub, in kohlenſaures Gas eingeſperrt, im Brennraume eines großen Brennglaſes), ſie leitet die Electricität und entzündet ſich, ohne Flamme brennend, wenn ſie in Berührung mit Sauerſtoffgas oder atmoſpäriſcher Luft bis zum Glühen erhitzt wird, verbreitet jedoch in reinem Sauerſtoffgas einen hellen Schein und ſprüht dabei Funken. Das Produkt des Verbrennens iſt Kohlenſäure (entſtanden aus dem Kohlenſtoff der Kohle und dem Sauerſtoff der Luft), und vermöge ihres Waſſerſtoffgehalts auch Waſſer, wobei ſie, wie ſchon erwähnt, die fixen Beimiſchungen als Aſche hinterläßt. Geglühter Lampen- oder Kienruß gibt beim Verbrennen faſt gar keine Aſche. Ein ganzes Stück Kohle,

in ſchmelzenden Salpeter bei rothglühendem Tiegel 2 bis 3 Minuten gelegt, gibt dann bei ſchnellem Umkehren eine Erſcheinung von ſo hellleuchtender Verbrennung, daß ſie den in Sauerſtoffgas brennenden Phosphor noch weit übertrifft. Zum Anzünden des Kohlenfeuers empſiehlt Leuchs Holzkohle, die mit einer Auflöſung von Bleizucker oder eſſigſ. Kupfer getränkt iſt. Sie läßt ſich mit einem brennenden Schwamm entzünden und brennt ganz zu Aſche. Die Kohle löſt ſich weder in Waſſer, noch in einer andern Flüſſigkeit auf, und kann daher durch Behandlung mit Salzſäure und Waſſer von aller anhängenden Aſche befreit werden. Die ausgeglühte Kohle ſaugt aber begierig Feuchtigkeit ein; daher ſinkt die Kohle, welche anfänglich auf dem Waſſer ſchwimmt, zu Boden. Sie kann daher dazu dienen, feuchte Zimmer auszutrocknen. Taucht man ausgeglühte Kohle noch warm in Queckſilber, ſo dringt dieſes in äußerſt feinen Kügelchen in dieſelbe ein, ſo daß ſie damit ausgeſpritzt erſcheint. Die Kohle gehört übrigens zu den unzerſtörbarſten Körpern; ſie kann die längſte Zeit der Luft bei gewöhnlicher Temp. ausgeſetzt bleiben, in der Erde verſcharrt ſeyn, ohne daß ſie zerſtört wird. Deshalb verkohlt man auch hölzerne Pfähle, die in die Erde geſenkt werden ſollen, auf ihrer Oberfläche, um ſie dadurch unzerſtörbar zu machen. Sie widerſteht auch der Fäulniß thieriſcher Subſtanzen, des Waſſers u. a. K. und unterdrückt dieſelbe zum Theil oder ganz, wenn ſie bereits eingetreten iſt. Deshalb verkohlt man die Fäſſer auf der innern Seite, in denen das Waſſer lange aufbewahrt werden ſoll. Fleiſch und andere thieriſche Subſtanzen können, wenn ſie in Kohlenpulver gelegt und damit umhüllt ſind, in luftdicht ſchließenden Gefäßen aufbewahrt, Monate lang vor der Fäulniß geſichert werden. Unter gewiſſen, noch nicht ganz aufgeklärten Umſtänden ſcheint die Kohle ſich von ſelbſt entzünden zu können. Solche Selbſtentzündungen der Kohle hat man in Pulverfabriken an der in Fäſſern aufgeſtellten, fein zerriebenen Kohle beobachtet. Sie findet nur bei großen Maſſen ſtatt und ſcheint von Sauerſtoffgasabſorption abzuhängen, wodurch Erhitzung eintritt. Solche Kohle, welche in verſchloſſenen Gefäßen durch trockne Deſtillation erhalten worden, iſt mehr dazu geneigt, als ſolche, welche minder ſtark verkohlt, oder in offenen Gefäßen bereitet iſt; auch erfolgt die Entzündung um ſo ſicherer und ſchneller, je weniger Zeit zwiſchen der Verkohlung und dem Pulveriſiren der Kohle verfloſſen iſt. Zuſatz von Schwefel und Salpeter benimmt der Kohle die Fähigkeit, in Entzündung zu gerathen. Auch Hadfried beſtättigte durch Verſuche die Möglichkeit der Selbſtentzündung der Kohle, und daß eine große Quantität derſelben und der Pulverzuſtand dieſe Erſcheinung bedinge. Davies erklärt ſie durch die Bildung von Kalium aus dem im Holze vorhandenen Kali und deſſen feine Vertheilung und Verbrennung, welche letztere nach Aubert durch Feuchtigkeit der Luft noch begünſtigt wird.

Die Kohle iſt ein ſchlechter Wärmeleiter; deshalb werden manche Schmelzgefäße, um in ihnen die Hitze zu verſtärken und zurückzuhalten, mit einer dicken Lage Kohle ausgefüttert.

Wird Waſſer auf glühende Kohlen geſpritzt, ſo wird erſteres zerſetzt, es wird Kohlenſäure nebſt Kohlenoxydgas gebildet und der Waſſerſtoff entweicht, mit etwas Kohlenſtoff verbunden, als Kohlenwaſſerſtoffgas. Eine kleine Waſſermenge, auf eine große Maſſe glühender Kohlen geſchüttet, vermehrt den Brand, weil der entweichende Waſſerſtoff ſich entzündet. Nach heftigem Glühen im verſchloſſenen Raume nimmt die Kohle ein um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ kleineres Volum ein, und wird ein guter Leiter der Wärme und Electricität, verbrennt langſamer und kann nicht mehr zu Löthrohrverſuchen angewendet werden, da ſie nicht in der Hand gehalten werden kann; ſie zieht auch viel langſamer Feuchtigkeit an, als vorher.

Die animaliſche oder Thierkohle bleibt bei der trocknen Deſtillation der thieriſchen Stoffe im Rückſtande. Zur Darſtellung derſelben verkohlt man gewöhnlich Knochen, Horn (Hirſchhorn, Rindshörner, Hufe, Klauen, Spähne von Horndrechslern), Lederabfälle, getrocknetes Blut und unterſcheidet Knochenkohle (Hornkohle) und Blutkohle. Das Verkohlen geſchieht entweder in eiſernen Deſtillirblaſen, wo zugleich die ammoniakaliſchen Produkte gewonnen werden (ſ. Ammoniac. carb. pyr. oleos.), oder in großen gußeiſernen Calcinirtöpfen, die leicht verkittet ſind, ſo daß zwar die Gasarten entweichen können, aber keine Luft eintreten kann. Die aus ſolchen thieriſchen Stoffen, die beim Verkohlen weder ſchmelzen, noch weich werden (z. B. den Knochen), zurückbleibende Kohle hat die Geſtalt derſelben beibehalten; die aus Blut, Horn, Fleiſch und allen ſolchen thieriſchen Subſtanzen, die in der Hitze ſchmelzen, oder ſich erweichen, gewonnene Kohle iſt aber eine unförmliche, aufgequollene Maſſe, die ein glänzendes, glaſiges, gleichſam metalliſches Anſehen beſitzt. Die Knochenkohle (Beinſchwarz) hat noch die ganze Textur und Geſtalt desjenigen Knochen, von welchem das verkohlte Stück abſtammt. Es iſt nur die knorpelige Grundlage der Knochen (die Gallert) bei der Verkohlung derſelben zerſtört und in Kohle verwandelt worden; die übrigen Beſtandtheile der Knochen, nehmlich die phosphorſaure, kohlenſaure und flußſaure Kalkerde ſind nur zum Theil verändert worden, ſo daß ſich die Kohle zwiſchen dieſen erdigen Beſtandtheilen zertheilt befindet. Eine gute Knochenkohle muß rein ſchwarz ausſehen, gepulvert weder braunſchwarz, noch grauſchwarz erſcheinen, da ſie ſonſt im erſten Fall nicht gehörig verkohlt, im letztern aber ſchon zu viel Kohle verzehrt worden iſt. Die Gefäße, worin die Knochen in Kohle verwandelt worden ſind, dürfen erſt, nachdem ſie erkaltet ſind, geöffnet werden, da ſonſt die noch heißen Kohlen, in Berührung mit der Luft kommend, auf ihrer Oberfläche eine weiße Farbe erhalten und dadurch an ihrer Schwärze verlieren. Die Knochenkohle iſt in ihrem übrigen Verhalten der Pflanzenkohle ähnlich, geſchmack- und geruchlos, zeigt, wie dieſe beim Glühen in einem Tiegel weder Rauch, noch Flamme (widrigenfalls ſie noch unverkohlte Theile enthielte), iſt aber weniger leicht verbrennlich, als die letztgenannte. Sie wird in den Apotheken als Ebur ustum nigrum aufbewahrt, während man ehemals nur die Kohle vom Elfenbein, die ſich durch eine größere Feinheit und Schwärze vor der Knochen-

kohle auszeichnet, im Gebrauch führte. Die Knochenkohle behält, im offenen Feuer ſo lange gebrannt, bis ſie vollkommen weiß iſt, ihre natürliche Form bei, zerfällt nicht, wie die Pflanzenkohle, ſondern ſtellt nachher eine weiße klingende, leicht pulveriſirbare Maſſe dar. Man nennt ſie Knochenaſche, auch weiß gebranntes Elfenbein (Spodium album, Ebur ustum album), weiß gebranntes Hirſchhorn (Cornu cervi ustum album) u. ſ. f., je nachdem ſie aus dieſen oder jenen Knochen zubereitet worden. Zum Arzneigebrauch läßt man ſie möglichſt fein pulveriſiren, dann mit heißem Waſſer auswaſchen und hierauf trocknen. Sie wird dann mit dem Namen Cornu cervi ustum album praeparatum bezeichnet. Die Knochenaſche, auch Knochenerde genannt, welche zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorſaurer Kalkerde und zu $\frac{1}{5}$ aus kohlenſaurer Kalkerde beſteht, iſt geſchmacklos, äußerſt ſtrengflüſſig im Feuer und wird in ſehr heftiger Gluth nur zum geringen Theil zu gebranntem Kalk. Zu Glasflüſſen geſetzt macht ſie dieſelben faſt undurchſichtig, weißblau und opaliſirend — Bleiglas. In Waſſer iſt ſie unauflöslich, auflöslich in verdünnter Salz- und Salpeterſäure und wird aus dieſer Auflöſung durch Ätzammoniakflüſſigkeit unverändert wieder gefällt, bis auf den kleinen Antheil kohlenſaure Kalkerde, die aufgelöſt bleibt.

Die thieriſche Kohle iſt gleich der Pflanzenkohle nicht reiner Kohlenſtoff, unterſcheidet ſich aber in ihrer Zuſammenſetzung von dieſer dadurch, daß ſie bei vorwaltendem Kohlenſtoff noch Stickſtoff chemiſch gebunden enthält, daher ſie auch mit dem Namen Stickſtoffkohle bezeichnet wird. Die Leimkohle beſteht nach Döbereiner aus 3 At. Kohlenſtoff und 1 At. Stickſtoff. Es finden ſich aber in der Miſchung der Stickſtoffkohle auch noch andere Stoffe, öfters Schwefel und Phosphor, wo ſie dann beim Übergießen mit verdünnten Säuren Schwefel- und Phosphorwaſſerſtoff entwickelt; die Blutkohle zeichnet ſich noch beſonders durch einen bedeutenden Eiſengehalt aus.

Friſch ausgeglühte Holz- und Thierkohlen zeichnen ſich durch zwei ſehr merkwürdige Eigenſchaften aus:

1.) Sie nehmen, wie alle poröſen Körper im Allgemeinen, in ihre Poren verſchiedene Gasarten und Dämpfe auf und verdichten ſie bis auf einen gewiſſen Grad. Die Abſorption iſt um ſo größer, je poröſer die Kohlen, je niedriger die Temperatur, und je größer die Dichtigkeit der Luftarten iſt. Daraus erklärt ſich die ſchon längſt bekannte Erſcheinung, daß Kohle, an der Luft liegend, um 10—20 Proc. am Gewichte zunimmt. Dieſe Gewichtsvermehrung rührt aber nicht allein von der atmoſphäriſchen Luft her, welche die Kohle aufnimmt, ſondern auch vom Waſſer, welches als Dunſt in der Luft vorhanden iſt und von ihr in großer Menge verſchluckt wird. Eine ſolche Waſſer und atmoſphäriſche Luft enthaltende Kohle gibt beide in der Hitze wieder von ſich; jedoch wird bei ſchneller Erhitzung ſowohl das Waſſer, als die Luft durch den Kohlenſtoff der Kohle leicht zerlegt, ſo daß dann die entſtehenden Gasarten aus kohlenſaurem Gas, Kohlenwaſſerſtoffgas, Kohlenorydgas und Stickgas beſtehen. Einige Gasarten werden vorzugsweiſe in großer Menge abſorbirt und zwar dieſelben, welche auch vom Waſſer reichlich ver-

ſchluckt werden, wie z. B. Ammoniakgas, ſalzſaures Gas; am wenigſten verſchluckt dagegen die Kohle vom Waſſerſtoffgas. Dieſe Eigenſchaft beſitzen jedoch auch noch mehrere andere Körper, als Meerſchaum, Asbeſt, Holz, Wollen- und Seidenzeug ꝛc. Unter den Kohlenarten abſorbirt am ſtärkſten die ſehr fein porige Kohle von Buchsbaumholz, indem das Abſorptionsvermögen mit der Feinheit der Poren im Verhältniß ſteht, daher die Korkkohle keine bemerkbare Quantität irgend einer Gasart abſorbirt, und fichtene Kohle, die weit größere Zellen, als Buchsbaumkohle hat, verdichtet kaum halb ſo viel, als dieſe. Bei der Aufnahme der Luftarten in die Poren der Kohle findet keine chemiſche Verbindung derſelben mit dem Kohlenſtoff ſtatt, ſondern es iſt dieß nur ein mechaniſcher Akt. Zwar werden manche Gaſe, wie Sauerſtoffgas und Waſſerſtoffgas, welche eine ſtarke chemiſche Verwandtſchaft zu einander haben, in Geſellſchaft mit einander mehr verdichtet, als ein einzelnes für ſich allein; doch treten ſie nicht zu Waſſer zuſammen. Bei der Verdichtung der Gaſe entſteht, wie bei jeder andern Verdichtung, Wärme, die zuweilen bis zur Selbſtentzündung gehen kann, wie ſchon oben erwähnt wurde. Ein Gemenge von Schwefelwaſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas kann detoniren, wenn man eine Kohle hineinbringt, indem durch die gleichzeitige Condenſation der beiden Gaſe viel Wärme frei wird, ſo daß eine Entzündung derſelben eintritt, wobei Waſſer ſich bildet und Schwefel in den Poren ſich abſetzt.

2.) Nehmen friſch ausgeglühte Kohlen, ſowohl vegetabiliſche, als thieriſche, aus Flüſſigkeiten und Gasarten mehrere in denſelben aufgelöſte Subſtanzen in ſich auf, wenn ſie in friſch ausgeglühtem Zuſtande damit digerirt werden. Dieſe Eigenſchaft kommt aber nicht allen Kohlenarten im gleichen Grade zu. Diejenigen Kohlen, ſowohl vegetabiliſche, als thieriſche, welche ein glänzendes metallähnliches Anſehen beſitzen, taugen zum Entfärben nicht, wie fein ſie auch zu Pulver gerieben ſeyn mögen; ihre Poren ſind verſtopft, weshalb ſie nicht gehörig abſorbiren können, dagegen alle Kohlen, die ein mattes erdiges Anſehen haben, ganz beſonders ſich hiezu eignen. Bei der Holzkohle, die ohnehin die genannte Eigenſchaft vorzüglich beſitzt, wird dieſelbe noch dann bedeutend erhöht, wenn ſie mit einem Stoff zuſammengebracht wird, durch deſſen Einwirkung ſie eine feinere Vertheilung erleiden kann. Die aus Blut, Leim, Fleiſch, Horn, Klauen ꝛc. erhaltene Kohle erlangt aber die entfärbende Eigenſchaft im hohen Grade, wenn ſie mit ihrem doppelten Gewicht kohlenſaurem Kali innigſt vermengt, das Gemenge in einem bedeckten Tiegel 1 Stunde lang der Rothglühhitze ausgeſetzt und die geglühte Maſſe nach dem Erkalten erſt mit wenigem Waſſer ausgekocht, dann ſo lange mit kochendem Waſſer ausgewaſchen wird, bis dieſes nicht im geringſten mehr alkaliſch reagirt. Indem ſich durch Einwirkung des Kali auf die Kohle Cyankalium (ſ. oben Acid. boruss.) bildet, bleibt nun eine an Stickſtoff ärmere Kohle im Zuſtande höchſt feiner Zertheilung zurück. Die Knochenkohle, in welcher der Kohlenſtoff ſich durch den darin enthaltenen phosphorſauren und kohlenſauren Kalk ebenfalls in feiner Zertheilung befindet, wirkt ſtark entfärbend, wird ihr aber durch Digeſtion mit Salzſäure der Kohlengehalt entzogen, ſo

verliert die Kohle zwar nicht ihre ganze Wirkſamkeit, aber doch einen bedeutenden Theil derſelben. Da die Knochenkohle jedoch auch nach Döbereiner einige auflösliche Salze enthält (kohlenſ. Natr., Schwefelcalcium ꝛc.), ſo muß ſie vor ihrer Anwendung mit ſehr verdünnter Salzſäure digerirt, hierauf gehörig mit Waſſer ausgewaſchen und dann geglüht werden. Die Kohle wirkt vorzüglich auf Farb- und Riechſtoffe organiſchen Urſprungs, die ſie aus den Flüſſigkeiten in ſich aufnimmt, wenn man dieſe mit der Kohle vermiſcht und ſie eine Zeitlang zuſammenſtehen läßt. Sehr oft geſchieht die Wirkung im erſten Augenblick. Man ſeiht dann die Kohle ab, die nun jene Stoffe aus der Flüſſigkeit entfernt hat. Mittelſt grob geſtoßener Kohlen kann ſtinkendes Waſſer wieder trinkbar gemacht, Brantwein entfuſelt (zu welchem letztern Zweck feingepulverte, vorher gehörig ausgeglühte vegetabiliſche Kohlen den gröblich gepulverten vorzuziehen ſind), Indigoauflöſung, Fernambuckabkochung entfärbt, Eſſig, Zuckerſaft, Auflöſungen von Salzen u. ſ. w. ungefärbt und klar dargeſtellt werden. Das Kohlenpulver vertilgt auch den von der Behandlung fauliger Cadaver auf anatomiſchen Theatern den Händen anhängenden Geruch, wenn die Hände mit dem Pulver trocken abgerieben, dann in Seifenwaſſer abgewaſchen werden. Um jedoch jede Spur des Geruchs zu vernichten, muß man das Pulver auch unter die Fingernägel bringen, was mit einer Bürſte bewerkſtelligt werden kann. Durch thieriſche Kohle verlieren Auszüge von verſchiedenen bitteren Pflanzenſubſtanzen, z. B. von Chinarinde, isländiſchem Moos, Enzian, Aloës, viel von ihrer Bitterkeit, wenn ſie damit gekocht werden. Nach den Verſuchen Hopffs (Rep. der Ph. B. 38. S. 443) entzieht auch die Holzkohle manchen bittern Pflanzenauszügen den bittern Beſtandtheil faſt gänzlich, ſo z. B. den Auflöſungen des Pomeranzen-, Kamillen-, Schafgarbenextrakts, während ſie auf viele andere keine ſolche Wirkung ausübt. Die thieriſche Kohle zerſetzt, nach Geiger, viele in Waſſer aufgelöſte Metallſalze und ſcheidet nach deſſen Angabe alle diejenigen Metalle ab, welche, wie z. B. das Eiſen, Kupfer, Blei ꝛc. mit dem Cyan unlösliche Verbindungen eingehen, wogegen ſolche Metalle, welche mit dem Cyan auflösliche Verbindungen darſtellen, wie z. B. Queckſilber, von ihr nicht ausgeſchieden werden (mit welcher Anſicht die nachher anzuführenden Verſuche von Graham jedoch nicht ganz übereinſtimmen). Trommsdorf (d. Jour. B. X. St. 1. S, 135) bewirkte ſchon früher die vollſtändige Abſcheidung des Kupfers, ſo wie die des Bleizuckers aus der Auflöſung des eſſigſauren Kalis durch Kochen mit Kohlenpulver; auch van Dyk (Rep. 17. B. S. 224) reinigte bleihaltiges Waſſer durch thieriſche Kohle von allem Blei. Sehr intereſſante Verſuche über das Abſorptionsvermögen der Knochenkohle, welcher durch Salzſäure alle Knochenerde entzogen worden war, hat Graham (Berz. Jahresber. 11. S. 58) angeſtellt. Durch Schütteln einer Auflöſung des ſalpeterſauren Bleioxyds mit dieſer Kohle enthielt das Waſſer zuletzt nur Spuren von Bleiſalz aufgelöſt. Wurde es aber bis zu + 90° erhitzt, ſo zog es wieder viel Salz aus der Kohle aus. Baſiſch eſſigſaures Bleioxyd wurde aber aus ſeiner Auflöſung ſo vollſtändig durch die Kohle niedergeſchlagen,

daß nachher vermittelſt Schwefelwaſſerſtoff keine Spur mehr davon in der Flüſſigkeit zu entdecken war. Brechweinſtein wurde ebenfalls gefällt, aber nicht vollkommen. Die Kalkerde in Kalkwaſſer wurde vollkommen ausgefällt, aber weder arſenige Säure noch ſchwefelſaures Kupferoxyd, wie lange ſie auch mit der Kohle in Berührung gelaſſen wurden. Salpeterſaure Silberoxydlöſung, ſo wie baſiſches ſchwefelſaures Kupferoxydammoniak wurden dagegen vollſtändig gefällt. Petri fand, daß ein mit Eiſenvitriol verunreinigtes und mit Honig vermiſchtes Infus. flor. rosar. durch Kochen mit Pflanzenkohle von allem Eiſenſalz befreit wurde. Auch Jod, mittelſt Jodkalium in Waſſer gelöſt, wurde durch Kohle niedergeſchlagen, ohne daß dieſe nachher beim Auswaſchen und Trocknen nach Jod roch; allein beim Erhitzen in einem Kolben gab ſie Waſſer und Jod ab, die ſie jedoch beide beim Erkalten wieder aufnahm. Chlornatrum zerſtört das Abſorptionsvermögen der Kohle. 20 Gran Kohle zerſtörten ihrerſeits die Bleichkraft von 2 Pfund Labarraqueſcher Bleichflüſſigkeit gänzlich. Chlorwaſſer und Kohle erhitzt gaben Kohlenſäuregas und die Kohle verſchwand. Die Verbindung der Salze mit der Kohle ſcheint ihrer Verbindung mit Waſſer analog zu ſeyn, nehmlich bloß mechaniſch. Eben ſo beruht die entfärbende und geruchzerſtörende Wirkung der Kohle auf organiſche Subſtanzen nicht in einer Zerſtörung des Farbeſtoffs ꝛc., ſondern ſie wird bloß durch die eigenthümliche mechaniſche Anziehung der Kohle zu jenen Stoffen bedingt. Die von der Kohle aus der Flüſſigkeit entfernten Stoffe laſſen ſich aus der Kohle durch Subſtanzen, welche mit ihnen Verbindungen einzugehen im Stande ſind, wieder entfernen, wie dieß z. B. geſchieht, wenn man eine Kohle, mit welcher die Auflöſung von Indigo in Schwefelſäure entfärbt worden iſt, mit Kali behandelt, das daraus den Indigo wieder auflöſt. Verſchiedene Metallauflöſungen werden durch Kohle, die durch eine gute Säule negativ electriſirt iſt, zerſetzt. Auf dieſe Weiſe überzieht ſich negativ electriſirte Kohle im Goldammoniak mit glänzendem Golde, ſo wie in einer Auflöſung im Kupferammoniak oder ſchwefelſ. Kupfer mit einer Lage des reinſten Kupfers. Selbſt ein Stück glühender (brennender) Kohle, das in eine ſehr mit Waſſer verdünnte Auflöſung des ſalpeterſ. Kupferoxyds getaucht wird, erſcheint nach wenigen Augenblicken theils verkupfert, theils mit den bunteſten Farben angelaufen.

Die Kohle, welche ſchon einmal benutzt worden iſt, erhält durch Glühen ihre Wirkſamkeit nicht wieder, weil die aufgenommenen Subſtanzen dabei verkohlen und vorher ſchmelzen, alſo die Poren verſtopfen; aber durch vorherige Mengung mit fremden unorganiſchen Materien, vorzüglich mit kohlenſaurem Kali und nachheriges Glühen bekommt ſie dieſelbe wieder. Im Großen wird vorzüglich die entfärbende Eigenſchaft der Kohle zur Entfärbung der Zuckerauflöſungen und zur Wegſchaffung des Fußelöls aus dem Brantwein benutzt. Die Knochenkohle macht aber, daß der mit ihr raffinirte Zucker gern zerfließt. Trommsdorf hat die Beobachtung gemacht, daß thieriſche Kohle den Zucker in Gummi verwandelt; denn als er ſüß ſchmeckenden Möhrenſaft, um ihn zu entfärben, mit einer großen Menge thieriſcher Kohle kochte, war er zwar ziem-

lich entfärbt, hatte aber auch alle Süßigkeit faſt ganz verloren und gab verdunſtet nur einen ſüßlichen Schleim, der keine Ähnlichkeit mehr mit dem Möhrenſaft hatte. Die Pflanzenkohle bewirkte dieſe Veränderung nicht. Der vegetabiliſchen und thieriſchen Kohle bedient man ſich auch ſehr häufig bei pharmaceutiſchen Arbeiten, um gefärbte Flüſſigkeiten zu entfärben, wozu zwar im Allgemeinen die thieriſche Kohle kräftiger wirkt, als die vegetabiliſche, jedoch nicht allenthalben anzuwenden iſt. Faſt alle Salze erhält man ſchöner weiß, wenn man die Löſungen derſelben mit Holzkohle kocht. Eben ſo geben viele Mutterlaugen, die keine regelmäßigen Kryſtalle mehr liefern, nach Kochen mit Kohle noch die ſchönſten Kryſtalle. Manche verdorbene Flüſſigkeiten laſſen ſich durch Behandlung mit Kohle wieder herſtellen. Auch zum Reinigen der Gefäße, der Canäle der Pillenmaſchinen, wozu ſie naß gemacht wird, ſo wie zum Scheuern der Gefäße, welche verzinnt werden ſollen, iſt ſie ſehr zu empfehlen. Auch die thieriſche Kohle wird zuweilen innerlich angewendet und dann aus Kalbfleiſch dargeſtellt, das man zu dieſem Behuf von allem anhängenden Fett vorher gehörig gereinigt in einem verſchloſſenen Gefäß bis zur vollſtändigen Verkohlung einer mäßigen Hitze ausſetzt und hierauf die erhaltene Kohle zum feinſten Pulver gerieben in einem gut verſchloſſenen Gefäße als Carbo animalis aufbewahrt. In früheren Zeiten wurden mehrere Arten der thieriſchen Kohle als Arzneimittel angewendet; man ließ Maulwürfe, Schwalben, Schuhſohlen und andere Thiere und thieriſche Theile verkohlen und gebrauchte die daraus gewonnene Kohle innerlich. **Döbereiner** hat nachgewieſen, daß mehrere dieſer Arten thieriſcher Kohle Cyancalcium und Schwefelcalcium enthalten, demnach keineswegs ſo unwirkſam ſeyn mögen, als man in neuerer Zeit geglaubt hat.

Eine **reine Thierkohle** gibt beim Glühen mit Kupferoxyd in einer pyropneumatiſchen Glasröhre nicht bloß Kohlenſäure, ſondern auch Stickgas.

Eine andere Art von Kohle, die ſich ebenfalls der animaliſchen Kohle anreiht, iſt die des **Badſchwammes** (Carbo spongiae), bekannt auch unter dem Namen **gebrannte Schwämme** (Spongiae ustae). Um dieſe Kohle zu erhalten, wird von Steinen gereinigter und in kleine Stücke zerſchnittener Meerſchwamm, Pferdeſchwamm genannt, in einem leicht bedeckten Tiegel oder irdenen Topf ſo lange gebrannt, bis aus dieſem kein Rauch mehr aufſteigt. Nachdem der Tiegel erkaltet iſt, wird die darin befindliche Kohle herausgenommen, zum feinſten Pulver zerrieben, und dieſes in einem verſchloſſenen Gefäße aufbewahrt. Die gepulverte Schwammkohle beſitzt eine ſchwarze Farbe, iſt ohne ſonderlichen Geruch, aber von unangenehmem ſalzichtem Geſchmack, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und mit Waſſer eine kaum etwas gelblich gefärbte Abkochung gibt, die einen kaum bemerkbaren Geruch nach Schwefelwaſſerſtoff ausſtößt. Der Schwammkohle dürfen nicht zu viel ſteinige Concretionen beigemengt ſeyn, welches der Fall ſeyn wird, wenn die Schwämme, die gewöhnlich mit kleinen ſteinigen Maſſen (Lap. spongiarum) angefüllt ſind, nicht vor dem Brennen ſorgfältig davon gereinigt wurden. Dieſe Schwammſteine verhalten ſich, wie eine unreine kohlenſaure Kalkerde,

und außer dieſen ſitzen auch noch eine Menge kleiner Conchilien in den Schwämmen, die ebenfalls möglichſt daraus zu entfernen ſind. Die Schwammkohle beſteht nach Ragazzini (Phar. Cent. B. 1835 S. 289) in 100 Th. aus 2,564 Jodkalium und Bromkalium, 0,101 Chlornatrium, 31,571 kohlenſaure Kalkerde, 26,024 Kieſelerde, 8,550 Eiſenoxydul, 1,057 Kupferoxydul, 7,723 phosphorſaure Kalkerde, 19,176 Kohle und organiſche Subſtanze (2,934 Verluſt). Der wäſſerige Auszug der Schwammkohle reagirte auf Pflanzenfarben weder ſauer noch alkaliſch. Zur Trockne abgeraucht, hinterließ er eine deliquescirende Salzmaſſe, welche ſich in ihrem doppelten Gewichte Waſſer von 12° R. zum größtentheil auflöſte und nur einen kleinen Rückſtand hinterließ, der ſich bei der Prüfung als kohlenſaure Kalkerde, mit etwas organiſcher Materie verbunden, zu erkennen gab. Die wäſſerige Löſung enthielt Jod und Bromkalium nebſt Kochſalz aufgelöſt. Durch den Jod- und Bromgehalt wird die eigenthümliche Wirkung der Schwammkohle gegen den Kropf bedingt; doch hat ſich ihr Gebrauch ſeit Entdeckung des Jods ſehr vermindert, da letzteres ſicherer zur Vertreibung des genannten Übels wirken ſoll. Herberger (Rep. d. Ph. n. R. nr. 6. S. 323) fand in den verkohlten Kropfſchwämmen folgende Beſtandtheile: Chlorkalium, Bromkalium, Jodnatrium, Kalk Sulfat, Kalk Carbonat, Kalk Phosphat, Magneſia Carbonat, Eiſenoxydul, Kupferoxyd, Kieſelerde, Kohle und Spuren eines fixen Alkalis. Zu dieſer Analyſe verwendete Herberger die ſogenannten Roß-Schwämme, und es iſt wahrſcheinlich, daß die abweichenden Reſultate von jener Analyſe, die Ragazzini mit der Schwammkohle unternommen hatte, daher rühren können, daß dieſer die feinern Schwämme, die ſ. g. Badſchwämme, verkohlte, die weniger Kalkſalze in ihre Miſchung aufgenommen haben, daher auch keinen oder nur wenig Gyps in der Kohle hinterlaſſen. Ehedem wurde auch der verkohlte Blaſentang, die Meerbälle, unter dem Namen vegetabiliſcher Mohr (Aethiops vegetabilis) zu gleichem Zweck verwendet. Es iſt dieß ebenfalls eine ſtark jodhaltende Kohle. Beſitzt die Schwammkohle eine weißgraue Farbe, ſo iſt ſie zu ſtark gebrannt und dadurch unwirkſam geworden; iſt aber die Verkohlung nicht vollſtändig erfolgt, ſo riecht die Kohle brenzlich und gibt mit Waſſer eine gefärbte Abkochung. Es wird auch noch zuweilen der nicht völlig verkohlte, ſondern nur ſtark geröſtete Schwamm unter dem Namen (Spongia officinal. tosta) als Arzneimittel angewendet. Die zerſchnittenen Schwammſtücke ſind zur Darſtellung dieſes Mittels in einem eiſernen bedeckten Gefäß nur ſo lange einem gelinden Feuer auszuſetzen, bis eine herausgenommene Probe ſich zerreiben läßt. Sie müſſen während dem Röſten öfters umgerührt werden, um ihr Anbrennen zu verhüten, und ſind dann nach dem Pulvern in gut verſtopften Gläſern an einem dunklen kühlen Ort aufzubewahren. Die geröſteten Schwämme müſſen ſchwarzbraun, nicht aſchgrau ſeyn, brenzlich übel riechen, und einen ſcharfen, ſalzigen Geſchmack beſitzen.

Mineraliſche Kohlen ſind: 1.) der Graphit, 2.) die Kohlenblende oder der Anthracit, 3.) die Steinkohlen, 4.) der Torf.

1.) Der Graphit oder das Reißblei (Graphites Plumbago) bietet eine ziemlich reine Form des Kohlenſtoffs dar, der nur mit $\frac{1}{25}$ Eiſen verbunden iſt. Dieſen Eiſengehalt entzieht Salzſäure demſelben bei gelinder Erwärmung, ſo daß reine Kohle (Kohlenſtoff) zurückbleibt. Er findet ſich als Mineral, vorzüglich im Granit, Glimmer und Thonſchiefer, in einzelnen Lagern vor, bildet ſich auch künſtlich beim Eiſenſchmelzen im Hohofen. Der natürliche Graphit, der auch zuweilen kryſtalliſirt vorkommt, gewöhnlicher aber formloſe, metalliſch glänzende, ſtahlgraue, mehr oder weniger ins Schwarze ſich ziehende, weiche, leicht zerſpringende, fettig und kalt ſich anfühlende Maſſen darſtellt, beſitzt ein ſp. G. von 2,4, iſt geſchmacklos, färbt ſtark ab, leitet die Electricität und läßt ſich im Feuer nicht in Fluß bringen, ſchmilzt aber in der Hitze des Knallgasgebläſes. In offenem Feuer verzehrt er ſich bei Zutritt der Luft und verbrennt im Sauerſtoffgas mit glänzendem Licht, indem er ſich mit dem Sauerſtoff zur Kohlenſäure verbindet. Der beſte reinſte Graphit bricht in Barrowdall in England, kommt jedoch nur äußerſt ſelten in Maſſen, gewöhnlich zerſägt als ſogenannte engliſche Bleiſtifte im Handel vor. Beim Verbrennen hinterläßt er etwas Rückſtand, beſtehend aus Eiſenoxyd, Manganoxyd, Kieſelerde, Thonerde und Talkerde. Der aus andern Ländern kommende Graphit iſt mürber, von gröberm Korn und enthält mehrere Verunreinigungen. In Deutſchland findet ſich der Graphit bei Paſſau in Baiern und in Oberöſterreich. Die aus Graphit mit einem Zuſatz von etwas Thon verfertigten Schmelztiegel führen den Namen der Paſſauer oder Ypſer Tiegel, die vorzüglich in den Münzen zum Schmelzen der Gold- und Silberlegirungen gebraucht werden. Die ſogenannte Eiſenſchwärze iſt gepulverter Graphit, deren man ſich zur Beſtreichung des Eiſens bedient, um es vor dem Roſt zu ſichern; dann dient er ferner als reibungsverminderndes Mittel bei Maſchinen, zur Verfertigung der Bleiſtifte ꝛc. Zum Arzneigebrauch müſſen die reinſten Stücke ausgewählt und möglichſt fein gepulvert werden. Der reine Graphit darf vor dem Löthrohr keine ſchwefligen oder andere Dämpfe entwickeln und an damit digerirte Salpeter- oder Salzſäure nur Eiſen abgeben. Waſſerblei iſt unreiner Graphit und nicht mit dem mit Schwefel verbundenen Molybdänmetall zu verwechſeln, das ebenfalls den Namen Waſſerblei führt, dem Graphit zwar ähnlich iſt, ſich aber von demſelben durch ſein biegſam blättriges Gewebe, größeres ſpec. Gew. (4,6) und dadurch, daß es beim Zutritt der Luft im Glühfeuer mit blauer Schwefelflamme verbrennt, wobei ſich weißes Molybdänoxyd ſublimirt, unterſcheidet.

2.) Die Kohlenblende oder der Anthracit iſt eine foſſile, der Steinkohle ähnliche Kohle, die ohne Flamme und Rauch brennt und beim Verbrennen nur wenig Aſche hinterläßt, die größtentheils aus eiſenhaltiger Alaunerde beſteht.

3.) Die Steinkohlen (Schwarzkohlen) und Braunkohlen kommen von verſchiedener Beſchaffenheit vor, ſind undurchſichtig, ſchwarz oder braun von Farbe, beſitzen Fettglanz (Steinkohle), oder ſind matt von Anſehen, (Braunkohle), und haben ein ſp. G. von 1,19 bis 1,32. Die Braunkohlen,

auch mehrere Arten von Steinkohlen, verbreiten wegen der bituminöſen Theile, die ſie enthalten, beim Verbrennen einen unangenehmen Geruch und enthalten auch häufig Schwefeleiſen, welches theils Selbſtentzündungen auf den Lagern, theils die Erzeugung von Alaun bedingt. Dieſe Kohlenarten finden ſich in eigenen großen Lagern in vielen Ländern, vorzüglich in England, Schottland, den Niederlanden, auch in verſchiedenen Gegenden Deutſchlands. Aus denſelben läßt ſich nun auf ähnliche Weiſe, wie aus dem Holz, durch Erhitzen bei abgehaltenem Luftzutritt in eignen Öfen oder in Haufen, Meilern die eigentliche oder reine Kohle darſtellen, indem alle flüchtigen Theile ausgetrieben werden, die theils als Gasarten (Kohlenwaſſerſtoffgas, Kohlenoxydgas ꝛc.) theils als tropfbare Flüſſigkeiten erſcheinen. Die zurückbleibende Kohle, die ſehr rein iſt, führt den Namen Coaks, und beſitzt entweder noch die frühere Form der Kohle, oder erſcheint aufgequollen, ſchwammig, faſt metalliſch glänzend. Die Coaks erfordern zum Brennen einen ſtärkeren Luftzug, als Steinkohlen, geben dann aber auch eine bei weitem größere Hitze, als alle übrige Kohlenarten. Die Braunkohlen werden als Brennmaterial für Stubenöfen benutzt, auch wohl, wie die Steinkohlen, vercoakt. Sie geben beim Brennen bedeutend Aſche, weil ſie viele erdige Beimengungen enthalten.

4.) Der Torf iſt ein inniges Gewebe von in einander geſchlungenen Pflanzentheilen, welche durch einen eigenen Entmiſchungproceß verändert ſind. Er iſt folglich ein mehr vegetabiliſches, als mineraliſches Produkt; er findet ſich im aufgeſchwemmten Lande der Ebenen und Niederungen, aber auch auf Gebirgsplatten und auf dem Grunde von Sümpfen und Moräſten. Er iſt ein Erzeugniß neuerer Zeit, und entſteht noch fortwährend aus Laubmooſen, Lebermooſen, Tangen ꝛc. Er legt gleichſam den Grund zur Bildung der Braunkohle, in welche er ſehr oft übergeht. Die Hauptmaſſe des Torfs, mit dem Namen Torfſubſtanz belegt, iſt identiſch mit derjenigen Subſtanz, in welche alle organiſchen Gebilde in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit allmählig zerfallen und die Humus, Moder (ſ. S. 84) genannt wird und die gleichſam eine auf naſſem Wege gebildete Kohle darſtellt. Thaer und Einhof zeigten zuerſt, daß die Torfmaterie ſich wie eine Säure verhalte, weshalb man ſie auch jetzt mit dem Namen Humusſäure belegt hat. Die Humusſäure beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff mit vorwaltendem Kohlenſtoff, der über 58 PC. darin ausmacht. Sie läßt ſich aus dem Torf darſtellen, wenn man dieſen zuerſt mit Salzſäure behandelt, um vorhandene Baſen auszuziehen, den ungelöſten ſauren Rückſtand mit einem Alkali aufnimmt, und die dunkelbraune Löſung mit überſchüſſiger Salzſäure neuerdings fällt. Eben ſo leicht wird ſie durch Kochen der Sägſpäne mit concentr. Ätzlauge erhalten, wenn man die dadurch erhaltene braune Flüſſigkeit auf ähnliche Weiſe behandelt. Die reine Humusſäure iſt im trocknen Zuſtande eine ſchwarze, glänzende, dem Gagat ähnliche Maſſe, unlöslich in Waſſer und Alkohol, im friſchgefällten Zuſtande als Humusſäurehydrat aber eine ſchlüpfrig ſchwarzbraune Maſſe, welche bei 95 PC. Waſſer enthält, in ſäurefreiem reinem Waſſer löslich iſt, welche Löſung einen ſäuerlich zuſam-

menziehenden Geſchmack beſitzt und ſauer reagirt. Sie zerſetzt die kohlenſauren Alkalien unter Aufbrauſen und gibt mit den Baſen die humusſauren Salze. Die humusſauren Alkalien löſen ſich mit brauner Farbe in Waſſer auf, aus welcher Löſung Säuren die Humusſäure in Flocken ausfällen. Mit den Metalloxyden gibt ſie unlösliche, häufig ſehr ſchwer zu zerſetzende humusſaure Metalloxyde. Ihre Verwandtſchaft zu Eiſenoxyd iſt ganz beſonders ſtark und das ſchwarzbraune humusſaure Eiſenoxyd iſt ſchwierig zu zerſetzen. Da ſich beim Abdampfen der Pflanzenauszüge bei Bereitung der Extracte ebenfalls Humusſäure, ſogenannter oxydirter Extractivſtoff, erzeugt, ſo iſt ſie auch in faſt allen Extracten entweder im freien Zuſtande, oder an eine Baſis gebunden enthalten und wird auf dieſe Art als Arzneimittel angewendet. In dem Ackerboden entſtehen die humusſauren Salze, wenn die darin enthaltenen Erden mit den Excrementen der Thiere oder mit trocknen und grünen Pflanzen gedüngt werden, und ſind auf die künftige produktive Thätigkeit der Pflanzen und des Bodens von ungemeinem Einfluß. Die Humusſäure wird ſchon von einer geringen Menge einer Baſe, vorzüglich von nur wenig Ammoniak aufgenommen und den zu ernährenden Pflanzen zugeführt, während die Unlöslichkeit ihrer, der Vegetation nachtheiligen, metalliſchen Verbindungen die Aufnahme derſelben verhütet.

Der Torf gibt ziemlich viel Aſche, die, wie Obertin und Buchner jun. (B. Rep. B. 46. S. 186) gefunden haben, nicht nur von Torf aus verſchiedenen Gegenden, ſondern ſelbſt in verſchiedenen Schichten ſehr abweichende Beſtandtheile enthält. Als Brennmaterial iſt er mit Nutzen da zu brauchen, wo eine mäßig ſtarke allmählige Erhitzung ſtatt finden ſoll; beim Verkohlen gibt der Torf 26 bis 28 PC. einer für Schmiedefeuer ꝛc. ſehr gut anwendbaren Kohle. Der friſche Torf verliert beim Trocknen an der Luft nicht ſelten $\frac{1}{16}$ ſeines Gewichts. Buchner (am angeführten Ort) fand in der Aſche eines einige Stunden von Straßburg geſtochenen Torfs in 100 Theilen derſelben 19 Th. Kochſalz und Gyps und 81 in Waſſer unauflösliche Theile, die zuſammengeſetzt waren aus kohlenſaurer Kalkerde, kohlenſaurer Talkerde, phosphorſaurer Talkerde, phosphorſaurer Thonerde, Thonerde, Eiſenoxyd, Gyps, Kieſelerde. Dieſe Aſche war frei von kohlenſauren und von ſchwefelſauren Alkalien, enthielt auch kein Jod, welches aber wahrſcheinlich in der Aſche des Meertorfes aufgefunden werden dürfte.

Unter allen Geſtalten, in welchen der Kohlenſtoff auf unſerer Erde vorkommt, iſt der Diamant (Adamas) die intereſſanteſte, obwohl er nach ſeinen ohne chemiſche Unterſuchung in die Sinne fallenden Eigenſchaften zu den Edelſteinen zu zählen iſt und unter dieſen die größte Härte beſitzt. Er findet ſich in Oſtindien, ſo wie auch in Braſilien, und kommt in einem eiſenſchüſſigen Sand oder Thon, oder im lockern Sand der Ebenen und Flüſſe, oft in Goldkörnern gemengt, vor. Man trift ihn theils ohne beſtimmte Geſtalt in Körnern, theils aber kryſtalliſirt in Octaëdern an. Brewſter (Cent. B. 1834 S. 126) ſchließt aus einer Zuſammenſtellung mehrerer theils optiſcher,

theils anderer Merkmale am Diamant, daß derſelbe ſich (gleich dem Bernſtein) urſprünglich in einem weichen und teigigen Zuſtande befunden habe und daß dieſer Zuſtand nicht durch Schmelzen im Feuer entſtanden ſey, daß vielmehr der Diamant gleich dem Bernſtein ſeine Entſtehung der Zerſetzung vegetabiliſcher Subſtanzen verdanke. Die meiſten Diamanten ſind völlig farbenlos, einige auch roſenroth, gelb, grün, blau, ſelbſt ſchwarz, welche Farben von fremden Beimiſchungen herrühren. Er iſt durchſichtig und mit der äußerſten Klarheit waſſerhell, zuweilen jedoch auch nur durchſcheinend; er iſt ferner der härteſte unter allen bekannten Körpern, der von keiner Feile angegriffen wird, daher alle andern Edelſteine ritzt und nur mit ſeinem eignen Pulver (dem Demantbord) geſchliffen werden kann; ſein ſpec. G. iſt 3,5 bis 3,55. Er bricht die Strahlen einfach, aber ausnehmend ſtark. Einige ſaugen die Lichtſtrahlen ein und phosphoresciren. Er iſt Nichtleiter der Electricität und wird durch Reiben ſelbſt electropoſitiv. Obwohl der Diamant in der Hitze völlig unſchmelzbar iſt, ſo kann er doch durch mächtige Volta'ſche Batterien im luftleeren Raum ſublimirt, alſo verflüchtigt werden. Schon Newton, indem er die Bemerkung machte, daß die brennbaren Körper die Lichtſtrahlen ſtärker brechen, als die nicht brennbaren, und der beim Diamant dieſe Eigenſchaft in einem ausgezeichneten Grade fand, vermuthete, daß er ein brennbarer Körper ſeyn müſſe, welches dann ſpäter beſtättigt wurde. Wird der Diamant unter dem Zutritt der Luft einer hinlänglichen Glühhitze ausgeſetzt, ſo verzehrt er ſich, bedarf aber dazu einer fortdauernden Erhitzung. In Sauerſtoffgas brennt er jedoch, ſobald er einmal hinlänglich glüht, eine Zeitlang fort, und wenn der Brennpunkt eines Brennglaſes oder eine andere erhöhte Temperatur ununterbrochen darauf wirkt, ſo verbrennt er bei hinlänglich vorhandenem Sauerſtoffgas gänzlich, ohne Aſche zu hinterlaſſen, wobei das Volumen des Gaſes nicht verändert, daſſelbe aber in Kohlenſäure verwandelt wird. Macquer bemerkte ferner, daß der Diamant ſich beim Verbrennen ausdehne, und daß während deſſelben auf ſeiner Oberfläche ein blaues Flämmchen wahrzunehmen ſey. Da der verbrannte Diamant kein anderes Produkt liefert, als kohlenſaures Gas, und deſſen Menge genau ſo viel beträgt, als ein gleiches Gewicht reine Kohle unter ähnlichen Umſtänden geliefert haben würde, ſo hat man daraus gefolgert, daß der Diamant ganz reiner Kohlenſtoff ſey, der ſich allein in der Anordnung der Theile von der gewöhnlichen Kohle unterſcheide. Da aber die phyſiſchen Eigenſchaften beider ſo ſehr verſchieden ſind, auch die Kohle ein Leiter, der Diamant ein Nichtleiter der Electricität iſt, ſo ſind wohl gegen dieſe Annahme noch manche Zweifel zu erheben, da die ſchwachen Beimiſchungen der Kohle von Waſſerſtoff, Sauerſtoff, Eiſen, Kalium ꝛc. wohl dieſen Unterſchied nicht begründen können. Sollte der Diamant aber doch nichts weiter, als reine Kohle (Kohlenſtoff) ſeyn, ſo würde dieſes beweiſen, daß die Varietäten der elementariſchen Formen durch die verſchiedene Aggregation oder Anordnung der Theilchen derſelben hervorgebracht werden können; denn es gibt wohl kaum dem Anſcheine nach weniger analoge Körper in der Natur, als Lampenſchwarz und der vollkommenſte und ſchönſte der

Edelſteine. Da der Diamant unter allen bekannten Stoffen die ſtärkſte Cohäſion beſitzt, ſo möchte vielleicht auch in den Kieſelſteinen Kohlenſtoff enthalten ſeyn. Die von Winterl (Schuſters Syſt. d. dual. Ch. 1. S. 282) beſchriebene Andronia ſcheint mit dem Kohlenſtoff übereinzukommen, da der Diamant aus ihr beſtehen und ſie einen Grundſtoff der Kohlenſäure ausmachen ſoll. Die Andronia läßt ſich, nach Winterl, aus reiner Pottaſchenlauge, nachdem dieſelbe lange der Luft ausgeſetzt geweſen und (wegen Anziehung der Kohlenſäure) ihre Kieſelerde abgeſetzt hat, in Geſtalt einer Erde ausfällen, wenn entweder die Lauge erſt mit der 4fachen Quantität Waſſer verdünnt, dann der Froſtkälte ausgeſetzt wird, oder wenn dieſelbe ſehr langſam durch einen enghalſigen Trichter mit einer Säure geſättigt wird. Nach den Unterſuchungen der franzöſiſchen Chemiker ſoll jedoch die angebliche Andronia größtentheils aus mit andern Stoffen verunreinigter Kieſelerde beſtehen, und andere Chemiker konnten bei Befolgung der Winterliſchen Methode keinesweges Andronia erhalten (Gehl. Journ. für Ch. u. Ph. 3. B. S. 336). Sie wurde indeſſen von Jacobſen (Gehl. neues Journ. d. Ch. 6. B. S. 605) wirklich dargeſtellt, und von dieſem die von Winterl angegebenen Eigenſchaften derſelben als richtig beſtättigt. In der neueſten Zeit wollte man die Kunſt Diamanten künſtlich hervorzubringen erfunden haben. Gannal gab an, durch Zerſetzung von Schwefelkohlenſtoff mittelſt Phosphor kryſtalliſirten Kohlenſtoff oder Diamanten erhalten zu haben. Cagniard de Latour wollte ebenfalls Diamanten dargeſtellt haben; die Proben, die letzterer bei der Akademie in Paris einreichte, zeigten ſich aber bei der Prüfung aus kryſtalliſirten Silicaten beſtehend, die härter als reiner Quarz waren.

Der Kohlenſtoff iſt ein Hauptbeſtandtheil aller organiſchen, ſowohl vegetabiliſchen, als animaliſchen Körper, in denen er ſich mit Sauerſtoff und Waſſerſtoff, auch oft noch mit Stickſtoff verbunden befindet. Er geht ferner mit ſehr vielen chemiſch-einfachen, ſowohl nichtmetalliſchen, als metalliſchen Stoffen Verbindungen ein.

Der Kohlenſtoff hat eine der größten Affinitäten zum Sauerſtoff, vorzüglich in der Weißglühhitze; er iſt mit ihm in 3 Verhältniſſen verbindbar und bildet 2 Säuren und 1 Oxyd. Das erſte und letzte Verhältniß entſteht durch Verbrennung der Kohle, erſteres bei unvollkommenem, und letzteres bei überſchüſſigem Zutritt des Sauerſtoffs. Die erſte Oxydationsſtufe des Kohlenſtoffs iſt das Kohlenoxydgas, die 2te iſt die Sauerkleeſäure, und die 3te Oxydationsſtufe iſt die Kohlenſäure. Dieſe Verbindungen ſind bereits ſchon unter den Säuren (Acidum carbonic. et oxalicum) abgehandelt worden. Prouſt bewirkte auch eine Verbindung des Sauerſtoffs mit der gewöhnlichen Kohle dadurch, daß er dieſelbe mit Salpeterſäure von 18° behandelte, wodurch ſie eine Gewichtsvermehrung erhielt. Nachdem dieſe Kohle durch ſorgfältiges Auswaſchen mit kochendem Waſſer von aller anhängenden Säure gereinigt und wieder getrocknet worden war, gerieth ſie, in einer kleinen Retorte erhitzt, in eine lebhafte Bewegung und entwickelte unter einer Art von dumpfer Verpuffung eine große Menge kohlenſaures Gas und gas-

förmiges Kohlenoxyd, nebſt Waſſerdämpfen, welche letztere ſich in der Vorlage zu Waſſer verdichteten. Kalilauge, welche ſelbſt im Sieden keine Wirkung auf gewöhnliche reine Kohle äußert, löſt oxydirte Kohle, ſelbſt wenn die Lauge ſchwach iſt, auf, und nimmt davon eine braune Kaffeefarbe an.

Kohlenſtoff und Waſſerſtoff verbinden ſich in vielen Verhältniſſen mit einander zu feſten, flüſſigen und gasförmigen Körpern. Die meiſten dieſer Verbindungen gehören zu den organiſchen Körpern und ſind alle flüchtiger Natur. Der Kohlenſtoff ſtellt mit dem Waſſerſtoff 2 verſchiedene Gasarten dar, nehmlich 1.) Kohlenwaſſerſtoffgas im minimo der Kohle (gewöhnliches Kohlenwaſſerſtoffgas, ſchwere brennbare Luft) und 2.) Kohlenwaſſerſtoffgas im maximo der Kohle oder ölbildendes Gas.

Das gewöhnliche Kohlenwaſſerſtoffgas, die ſchwere brennbare Luft, entwickelt ſich bei der trocknen Deſtillation der meiſten organiſchen Körper mit kohlenſaurem Gas und Kohlenoxydgas vermengt. Eben dieſes Gas entbindet ſich aus ſtehenden Waſſern durch die Fäulniß der darin befindlichen Subſtanzen, weshalb es auch Sumpfluft genannt wird. Es dünſtet auch in verſchiedenen Gegenden aus der Erde heraus, kommt in Bergwerken, ſo wie in Kohlengruben vor, wo man es ſchlagende Wetter, feurige Schwaden nennt, weil es ſich an den Grubenlichtern der Bergleute mit Exploſion entzündet. Zu Rheine an der Ems ſtrömt dieſes Gas aus einem verlaſſenen Grubenſchacht heraus, wo man es zum Heitzen, indem es angezündet wird, benutzt. Das Gas ſoll ſich auch in Steinkohlenmagazinen, ſo wie in Schiffen, die mit Steinkohle beladen ſind, erzeugen, und wenn es, mit atmoſphäriſcher Luft gemengt, zufällig entzündet wird, gefährliche Exploſſionen veranlaſſen. Es läßt ſich rein aufſammeln, wenn man den in Sümpfen befindlichen Schlamm mit einem Stock aufrührt und die in die Höhe ſteigenden Luftblaſen vermittelſt eines Trichters in eine mit Waſſer angefüllte Flaſche leitet. Es enthält kaum Spuren von Kohlenſäure, die jedoch durch Schütteln mit Kalkwaſſer leicht entfernt werden können.

Das ſchwere brennbare Gas hat keinen Geſchmack, allein einen unangenehmen, empyreumatiſchen Geruch; es brennt mit glänzender, gelblicher Flamme, die nicht leuchtet, iſt ſchwerer, als reines Waſſerſtoffgas, aber leichter, als atmoſphäriſche Luft. Zum Einathmen iſt es untauglich; kleine Thiere werden davon augenblicklich getödtet. Das Waſſer abſorbirt $\frac{1}{30}$ ſeines Volumens dieſes Gaſes. Wird es wiederholt durch eine glühende Röhre geleitet, ſo verwandelt es ſich unter Abſcheidung der Kohle in reines Waſſerſtoffgas von doppeltem Umfange. Mengt man 1 Volum Kohlenwaſſerſtoffgas mit 2 Volumen Sauerſtoffgas und zündet das Gemenge an, ſo explodirt es heftig; daſſelbe geſchieht mit einem Gemenge von 1 Volum Kohlenwaſſerſtoffgas und 10 Vol. atmoſphäriſcher Luft. Die Producte des Verbrennens des Kohlenwaſſerſtoffgaſes mit Sauerſtoffgas ſind Waſſer und kohlenſaures Gas. Es beſteht aus 1 Volum gasförmigem Kohlenſtoff und 4 Volum Waſſerſtoffgas, zur Hälfte vom Volum des letztern condenſirt; in 100 Theilen dem Gewichte nach enthält es 75,88 Kohlenſtoff und 24,62 Waſſerſtoff. Da ſich dieſes Gas

oft in den Bergwerken entzündet durch die Lampen der Arbeiter, die dann dadurch getödtet werden, ſo hat Davy eine Sicherheitslampe beſchrieben, welche dieſe Entzündung nicht verurſachen kann. Es wird nehmlich die Flamme der Lampe mit einem dichten Gewebe von Meſſingdraht umgeben, wo nur innerhalb des Drahtgeflechtes eine Verpuffung entſteht, allein weil das Gas vom Metalle, das demnach nicht bis zum Glühen heiß werden muß, abgekühlt wird, ſo kann ſich die Entzündung dem Gaſe außerhalb des Gewebes nicht mittheilen, auch wird zum Theil die Gasmiſchung innerhalb des Drahtgeflechtes durch die Hitze ſo verdünnt, daß ſie nicht mehr entzündlich iſt.

Das ölbildende Gas bildet ſich bei der trocknen Deſtillation organiſcher Körper vorzüglich reichlich aus Fetten, Harzen, Steinkohle ꝛc., gewöhnlich in Verbindung mit dem ſchweren, brennbaren Gaſe, ſo wie mit Waſſerſtoffgas, Kohlenoxydgas und kohlenſaurem Gaſe. Es erzeugt ſich ferner in großer Menge, wenn man 1 Th. Alkohol und 4 Theile Vitriolöl in einer Retorte zuſammenmiſcht, und läßt ſich auffangen, wenn in deren Hals eine Gasleitungsröhre eingekittet iſt. Schon in der Kälte entwickelt ſich das Gas, welches bei gelinder Erwärmung der Retorte noch häufiger erſcheint und kann von dem es gewöhnlich begleitenden ſchwefligſauren Gas durch Schütteln mit Kalkwaſſer befreit werden. Das Gas wird hier in Folge der Zerſetzung des Alkohols, der durch das große Verhältniß der Säure beſtimmt wird, in Waſſer und ölbildendes Gas zu zerfallen, gebildet, ähnlich wie bei einer zu weit getriebenen Ätherdeſtillation (ſ. den Artikel Äther und Alkohol).

Das ölbildende Gas iſt farblos, beinahe ſo ſchwer, wie die atmoſphäriſche Luft, von einem ſtarken, unangenehmen Geruch, nicht athembar, auch das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend. Es iſt aber ſelbſt höchſt brennbar; wird es bei Zutritt der atmoſphäriſchen Luft entzündet, ſo brennt es mit einer ſehr hellleuchtenden, gelblichweißen Flamme, die heller iſt, als das gewöhnliche Kerzen- oder Lampenlicht, in welchem es auch den hellleuchtenden Antheil ausmacht, es abſorbirt dabei das 3fache ſeines Volumens Sauerſtoffgas und bildet kohlenſaures Gas und Waſſer. Wird es in Berührung mit Sauerſtoffgas entzündet, ſo erfolgt eine heftige Detonation, wobei das Gefäß, in dem das Gasgemenge eingeſchloſſen war, zertrümmert wird; die Verpuffung iſt heftiger, als die des Knallgaſes (eine Miſchung aus Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas), weil in dem ölbildenden Gas das Waſſerſtoffgas ſich im verdichteten Zuſtande befindet. Wird das ölbildende Gas durch eine rothglühende Röhre geleitet, ſo ſcheidet ſich Kohle aus, und das frei werdende Waſſerſtoffgas nimmt das 2fache Volumen des Gaſes ein. Das ölbildende Gas beſteht aus 1 Volumen Kohlenſtoffdampf und 2 Volumen Waſſerſtoffgas auf 1 Volumen condenſirt; in 100 Theilen enthält es dem Gewichte nach 85,96 Kohlenſtoff und 14,04 Waſſerſtoff. Dieſes Gas hat den Namen ölbildendes Gas wegen ſeines Verhaltens zum Chlor erhalten, womit es ſich condenſirt und eine ölartige, dem Chloräther ähnliche, aber von dieſem verſchiedene Flüſſigkeit bildet (ſ. Chlornaphtha). Das ölbildende Gas hat in den letzten Jahren ſehr häufige Anwendung zur Erleuchtung gefunden, und die

Gasbeleuchtung mittelſt deſſelben iſt zu großer Vollkommenheit gebracht worden. Es wird zu dieſem Behuf aus Steinkohlen dargeſtellt, die in eigenen gußeiſernen Gefäßen bis zum Rothglühen erhitzt werden. Das erhaltene Gas wird dann durch ein Gemenge von Kalk und Waſſer geleitet, wo es von Schwefelwaſſerſtoffgas und kohlenſ. Gas, die ſich mit dem Kalk verbinden, befreit wird. Das übrigbleibende Gas enthält dann noch außer dem ölbildenden Gas Kohlenwaſſerſtoffgas mit der geringeren Menge Kohle und etwas Kohlenoxydgas, verdankt aber ſeine leuchtende Eigenſchaft beim Verbrennen einzig und allein dem darin befindlichen ölbildenden Gas. Da Öle, Fett und Talg eine größere Menge ölbildendes Gas, als andere Körper, geben, ſo benutzt man wohlfeile und geringe Öle, die ſonſt in Lampen nicht gut brennen, zur Darſtellung des Leuchtgaſes und zerſetzt ſie auf die Weiſe, daß man das Öl oder geſchmolzene Fett in verſchloſſene glühende Cylinder von Gußeiſen fallen läßt, aus welchen das erzeugte Gas dann weiter geleitet wird. Das Ölgas bedarf keiner weitern Reinigung und leuchtet heller, als das aus Steinkohlen dargeſtellte. Ein ſehr vorzügliches Leuchtgas, deſſen Leuchtvermögen ſich zu dem des Steinkohlengaſes = 2,5 : 1 verhält, und welches viel wohlfeiler, als das Ölgas, dargeſtellt werden kann, wird aus dem Pechöl und Theer bereitet. Das aus Holz oder Torf gewonnene Gas enthält nur wenig ölbildendes Gas, gibt daher auch nur eine wenig leuchtende Flamme.

Außer den beiden ſo eben beſchriebenen Verbindungen des Kohlenſtoffs mit dem Waſſerſtoff gibt es nun noch mehrere andere, die ſich hier anſchließen, und von denen einige mit dem ölbildenden Gas iſomeriſch ſind. Dahin gehören 1.) das ſogenannte Weinöl (Ätherin), welches ſich bei der etwas zu weit fortgeſetzten Deſtillation bei der Ätherbereitung oder bei der Deſtillation von 1 Theil Alkohol mit 2½ Vitriolöl und Kochen des ſchwefelſäurehaltigen Deſtillats mit Waſſer erzeugt (ſ. Äther). 2.) Das Paraffin, ein talgähnlicher Körper, der ſich vorzüglich bei der trocknen Deſtillation des Holzes bildet und mit dem ölbildenden Gas iſomeriſch iſt (ſ. brenzliches Öl). 3.) Das Naphtholin, vorzüglich ein Produkt der Verrußung und dem Paraffin nahe ſtehend. Ferner beſtehen mehrere flüchtige Öle, Terpentinöl, Citronenöl, Steinöl ꝛc. aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff in verſchiedenen Verhältniſſen. Das ölbildende Gas kann durch einen Druck von 1200 Atmoſphärien in eine tropfbarflüſſige Form übergeführt werden, und Faraday (Trommsd. Journ. XII 1. 1826. S. 346) unterſuchte eine ölartige Verbindung, die durch Comprimirung der zur Erleuchtung dienenden Gasarten in den tragbaren Gasbehältern, wo ſie eine Compreſſion von 28—30 Atmoſphärien erleiden, ſich erzeugt hatte.

Kohlenſtoff und Stickſtoff laſſen ſich zwar nicht direct mit einander verbinden; allein die durch Glühen ſtickſtoffhaltiger organiſcher Körper gewonnene Kohle iſt eine Verbindung des Kohlenſtoffs mit Stickſtoff und nur bald mehr, bald weniger mit andern Stoffen vermengt. Eine aus 3 At. Kohlenſtoff und 1 At. Stickſtoff zuſammengeſetzte Stickſtoffkohle ſcheidet ſich bei der

freiwilligen Zerſetzung des wäſſerigen Cyans und der Blauſäure in braunen Flocken aus, welche Kohle an der Luft längere Zeit geglüht, vollſtändig verglimmt, bei kürzerem Glühen aber den Stickſtoff verliert, ſo daß ſie dann, mit Kali erhitzt, kein Cyankalium mehr liefert, während die nicht an der Luft erhitzte Kohle dieſe Verbindung erzeugt. Eine aus gleichen At. Kohlenſtoff und Stickſtoff beſtehende Verbindung iſt das Cyan, welches ſchon oben bei der Blauſäure eine Stelle gefunden hat.

Cinchonium et Chinium. Chinaalkaloide. Cinchonin und Chinin.

In den Chinarinden hat man in neuerer Zeit 2 einander zwar ähnliche, aber doch in vielen Eigenſchaften wieder von einander abweichende Pflanzenbaſen entdeckt, die mit den Namen Cinchonin und Chinin bezeichnet worden ſind. Dieſe Pflanzenbaſen ſind in den Chinarinden theils an eine beſondere Säure, die Chinaſäure, theils an einen eigenthümlichen Farbſtoff an das Chinaroth, und an den rothen eiſengrünenden Gerbſtoff der China gebunden, und werden bei Einwirkung des Waſſers auf die zerſtoßene Rinde nur theilweiſe als ſaure, leicht auflösliche Salze daraus aufgelöſt, während ein großer Antheil der Alkaloide im baſiſchen Salzzuſtande, und an die Farbſtoffe gebunden, in der Chinarinde zurückbleibt. Gewöhnlich kommen beide Alkaloide zugleich in der Chinarinde vor; die grauen und braunen Chinaarten enthalten aber bei vorwaltendem Cinchonin nur wenig Chinin, dagegen ſich in der Königschinarinde größtentheils nur Chinin und ſehr wenig oder gar kein Cinchonin findet. In der rothen Chinarinde ſcheinen beide Alkaloide in faſt gleicher Menge vorhanden zu ſeyn, in der gewöhnlichen gelben Chinarinde aber das Verhältniß derſelben zu variiren, das Cinchonin jedoch ſtets vorherrſchend zu bleiben. In Bezug auf die Bereitung der Chinabaſen iſt zuvörderſt zu bemerken, daß, da die Chinarinden im Allgemeinen beide Alkaloide zugleich enthalten, man auch beide faſt ſtets zugleich und durch das nehmliche Verfahren gewinnt. Zur Bereitung des Cinchonins wird gewöhnlich die graue und zur Darſtellung des Chinins die Königschinarinde angewendet. Aus der gelben Chinarinde können jedoch beide Alkaloide mit Vortheil dargeſtellt werden. Es ſind viele Darſtellungsarten der Chinabaſen vorhanden; die leichteſten und kürzeſten ſind aber diejenigen, wo die Ausziehung der Rinde mit Waſſer und Zuſatz von Säuren (Salz- oder Schwefelſäure) geſchieht, wodurch die in der Rinde enthaltenen Chinaſalze in leicht auflösliche ſaure ſalz- oder ſchwefelſaure Salze verwandelt und als ſolche vollſtändig extrahirt werden. Aus dieſen Salzen fällt man dann durch ein Alkali oder eine alkaliſche Erde die Chinabaſe aus, löſt dieſelbe wiederholt in Alkohol auf und deſtillirt von der geiſtigen Auflöſung den Alkohol ab, wo die Baſe im Rückſtande bleibt. Das Chinin wird auf folgende Weiſe dargeſtellt: Gute gröblich gepulverte Königschina digerire man mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Waſſer, welches mit $\frac{1}{8}$ Salz- oder Schwefelſäure angeſäuert wurde,

24—48 Stunden unter fleißigem Umrühren bei 60—75° in einem irdenen Topf, gieße dann das Flüſſige durch ein Tuch, preſſe den Rückſtand ſtark aus und ziehe ſolchen wiederholt bis zur gänzlichen Erſchöpfung mit ſchwach geſäuertem Waſſer aus. Alle Flüſſigkeiten werden nun, nachdem die letzten ſchwachen Auszüge durch Verdampfen in gelinder Wärme concentrirt worden ſind, zuſammengegoſſen, mehrere Tage in offenen Gefäßen unter öfterm Umrühren der Luft zur Orydation und Trennung des Farbeſtoffs ausgeſetzt und hierauf nach dem Klären und Filtriren mit gepulvertem, kryſtalliſirtem, kohlenſaurem Natrum ſo lange verſetzt, bis bei bedeutendem Überſchuß deſſelben keine Trübung mehr entſteht. Nun wird der Niederſchlag, aus Chinabaſe und Farbſtoff beſtehend, durch Filtriren, Preſſen und Waſchen mit wenig Waſſer von der Lauge getrennt (aus welcher durch Verdampfen zur Trockne und Ausglühen das kohlenſ. Natrum wieder gewonnen werden kann), getrocknet, zerrieben und mit dem 5—6fachen Gewicht 80—90 procentigen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Erſchöpfung ausgezogen. Der alkoholiſche Auszug wird durch Digeſtion mit Blutlaugenkohle völlig entfärbt, durch Deſtillation bis auf ¼ eingeengt und dem Erkalten überlaſſen. Gewöhnlich kryſtalliſirt etwas Cinchonin heraus und zugleich ſcheidet ſich auch etwas Chinin als harzähnliche Maſſe ab; die klare Löſung iſt von den Cinchoninkryſtallen abzugießen, das abgeſetzte Chinin aber mit wenig verdünntem Alkohol wieder aufzunehmen und mit der Löſung zu vereinigen, dieſe aber mit etwas Waſſer verſetzt der Deſtillation zu unterwerfen. Nachdem der Alkohol völlig abgezogen und der Rückſtand erkaltet iſt, bleibt das Chininhydrat als eine gelbliche, harzähnliche, zähe Maſſe zurück, welche durch wiederholtes Behandeln mit reinem Äther von den letzten Antheilen Cinchonin, welches im Äther unauflöslich iſt, und durch Abziehen des Auszuges vom Äther getrennt, durch völliges Austrocknen, Auflöſen in abſolutem Alkohol und freiwilliges Verdunſten an der Luft oder Verdampfen in der Guericke'ſchen Leere aber in Kryſtallen erhalten werden kann.

Nach einer andern Verfahrungsart wird der ſaure Chinarindenauszug mit ſo viel Ätzkalilauge verſetzt, daß die Säure noch etwas vorwaltet, um zu verhüten, daß bei dem nachherigen Verdunſten der Auflöſung kein Alkaloid ſich ausſcheidet, hierauf die Flüſſigkeit in einem kupfernen Keſſel ſo weit abgedampft, daß für jedes Pfund der in Arbeit genommenen Rinde nur noch 2 Pfund Flüſſigkeit übrig bleiben. Während dem Verdunſten ſcheidet ſich der größte Antheil des mit aufgelöſten Farbeſtoffs ab, von welchem man die Flüſſigkeit durch ein Filter trennt und denſelben mit etwas Waſſer auslaugt. Das Filtrat wird nun mit ſo viel Kalkmilch unter fleißigem Umrühren verſetzt, bis Kurkumäpapier ſtark davon gebräunt wird; auf 1 Pfund der in Arbeit genommenen China ſind 5 bis 6 Quentchen gebrannter und mit Waſſer zu einer milchähnlichen Flüſſigkeit angerührter Kalk hinreichend. Der Kalk, ſich mit der Salz- oder Schwefelſäure verbindend, ſcheidet die Chinabaſen aus, die mit dem überſchüſſigen Kalk und den färbenden Stoffen den Präcipitat bilden. Zur vollſtändigen Zerſetzung läßt man das Ganze unter öfterm Umrüh-

ren 24 Stunden ſtehen, filtrirt dann die Flüſſigkeit von dem Niederſchlag ab, wäſcht dieſen mit kaltem Waſſer aus, welches die ſalzigen Stoffe und auch einen Theil des Farbſtoffes aufnimmt, befreit den Niederſchlag durch Preſſen von dem größten Theil der Feuchtigkeit und trocknet ihn. Derſelbe wird dann zur Abſcheidung der Chinabaſen zerrieben und 2—3mal mit 8 Theilen kochenden Alkohol ausgezogen, ſämmtliche Auszüge noch heiß filtrirt und gemeinſchaftlich der Deſtillation unterworfen, bis (von 2 Pfund in Arbeit genommener China) ungefähr 4 Unzen übrig ſind. Dieſe rückſtändige Flüſſigkeit behandelt man nun wie vor angegeben worden iſt, um das Alkaloid rein zu erhalten oder man kann auch dieſelbe nach Abſonderung des Cinchonins mit Schwefelſäure ſchwach überſättigen, wo ſogleich das Ganze zu einer kryſtalliniſchen Salzmaſſe geſteht, dieſe auf ein Filtrum bringen, mit einem hölzernen Spatel ausdrücken, damit die gefärbte Lauge abfließe, der Salzmaſſe etwas kaltes Waſſer zuſetzen, wieder ausdrücken und dieſes Verfahren noch einigemale wiederholen, um das rückſtändige Salz möglichſt weiß zu bekommen. Löſt man dann daſſelbe in kochendem Waſſer auf, ſo wird beim Erkalten ſchwefelſaures Chinin anſchießen, das man entweder als ſolches benutzen oder daraus, ſo wie aus der rückſtändigen Lauge, durch Ätzlauge reines Chinin ausfällen kann.

Bei der Darſtellung der Chinaſalze beruht die größte Schwierigkeit in der Abſcheidung der färbenden Theile, welche es unmöglich machen, die letzten Antheile des Salzes aus der gefärbten Lauge abzuſcheiden. Ein Theil des Farbſtoffes wird zwar von dem überſchüſſig zugeſetzten Fällungsmittel (Kalk) gebunden, aber Alkohol nimmt ſtets wieder davon auf und dieſer Antheil geht dann bei der Sättigung des Alkaloids in das Salz mit über und hängt den zuletzt durch Verdunſten zu erhaltenden Salzen ſo innig an, daß er durch die gewöhnlichen Entfärbungsmittel, wie thieriſche Kohle ꝛc., nicht abgeſchieden werden kann. Zugleich ändern ſich durch dieſe Beimiſchung die phyſiſchen und chemiſchen Eigenſchaften derſelben. Die Salze ſind unkryſtalliſirbar, braun, ſehr leicht löslich in Waſſer; Cinchonin verliert ſeine Kryſtalliſirbarkeit und Chinin ſeine Auflöslichkeit in Äther. Dieſe färbende Subſtanz fällt zugleich mit dem Chinaalkaloid nieder, wenn man die Mutterlauge des ſchwefelſauren oder ſalzſauren Salzes mit einem Alkali fällt. Geiger (Handb. d. Pharmac. 3. Aufl. 1. B. S. 676) bewirkte die Abſcheidung des Farbſtoffes dadurch, daß er zu der unkryſtalliſirbaren Lauge Bleizucker im Überſchuß ſetzte, eine Zeitlang digerirte, dann filtrirte. Das Filtrat war etwas entfärbt und das gefällte Bleiſalz bräunlich. Als hierauf durch das Filtrat Schwefelwaſſerſtoff bis zum Überſchuß geleitet wurde, erſchien die jetzt wieder filtrirte Flüſſigkeit bedeutend entfärbt. Mit Knochenkohle digerirt und nach 12 Stunden filtrirt, war die Flüſſigkeit nur noch ſchwach gefärbt, ſie gab mit Ätzammoniakflüſſigkeit, von welcher ſo lange zugeſetzt wurde, als ein Niederſchlag entſtand, reines Chinaalkaloid. Die Reinigung der gefärbten Mutterlauge gelingt einfacher dadurch, daß man die mit überſchüſſigem Bleizucker verſetzte und damit digerirte wäſſerige Löſung der ſchwefelſauren Verbindung nach

dem Filtriren geradezu mit feingepulverter, friſchgeglühter Knochenkohle ſo lange in Berührung ſtellt, bis eine abfiltrirte Probe der Flüſſigkeit nicht mehr durch Schwefelwaſſerſtoff eine Färbung erfährt. Die Knochenkohle zerlegt das Bleiſalz und entfärbt die Flüſſigkeit ganz. Dann iſt die Chinabaſe, wie angegeben, durch ein Alkali zu fällen. Die färbende Subſtanz hängt der Chinabaſe ſo feſt an, daß ein Theil der letztern beim Entfärben mit thieriſcher Kohle mit niederfällt. Man gewinnt das Alkaloid (mit etwas brauner Subſtanz verbunden) durch Behandeln der Kohle mit kochendem Alkohol. Duflos (Schw. Jour. LXII S. 308) hat ein Verfahren angegeben, die Chinaalkaloide aus der unkryſtalliſirbaren Mutterlauge von Bereitung des ſchwefelſ. Chinins abzuſcheiden, welches ſich auf die Unveränderlichkeit der Chinabaſen durch concentrirte Schwefelſäure bei gewöhnlicher Temperatur gründet. Man miſcht zu der bis zur Syrupsdicke abgedampften Mutterlauge nach und nach unter fortwährendem Umrühren mit Vermeidung zu ſtarker Erhitzung die Hälfte ihres Gewichts nicht rauchender conc. Schwefelſäure, läßt das Ganze einige Stunden ſtehen, verdünnt die Miſchung mit der 10—12fachen Menge Waſſer, neutraliſirt die überſchüſſige Säure zum größten Theil, doch nicht ganz, durch Kalkmilch, trennt die Flüſſigkeit durch Coliren und Auspreſſen von dem entſtandenen Gyps und digerirt ſie mit einer verhältnißmäſigen Menge Beinſchwarz (thieriſche Kohle). Man filtrirt die Flüſſigkeit abermals, fällt ſie mit Kalkmilch in geringem Überſchuſſe, ſammelt den Niederſchlag, trocknet und behandelt ihn in fein gepulvertem Zuſtande zu wiederholtenmalen mit 80 PC. Alkohol, mit der Vorſicht, die alkoholiſche Flüſſigkeit noch heiß zu filtriren, falls man mit einer an Cinchanin reichen Löſung zu thun hat. Die farbloſe geiſtige Flüſſigkeit wird nun im Waſſerbade bis zu ⅞ abdeſtillirt, der Rückſtand 24 Stunden lang bei Seite geſetzt, hierauf die aufſchwimmende chininhaltige Flüſſigkeit von dem herauskryſtalliſirten Cinchonin abgegoſſen, letzteres mit ſchwachem Alkohol ausgewaſchen, geſammelt und getrocknet. Die chininhaltigen Flüſſigkeiten werden vermiſcht, mit Schwefelſäure geſättigt, eine verhältnißmäßige Menge Waſſer zugeſetzt, der Alkohol abdeſtillirt und der Rückſtand noch ſiedendheiß durch Fließpapier, worüber eine Lage Thierkohle gebreitet iſt, filtrirt. Beim Erkalten kryſtalliſirt das ſchwefelſaure Chinin in blendendweißer Geſtalt heraus.

Herrmann ſetzt zu dem mit ſalzſäurehaltigem Waſſer bereiteten Chinaauszug, der bis zu dem ſpez. G. von 1,00—1,109 verdampft worden, ſo viel Zinnchlorürlöſung, bis die Flüſſigkeit nur noch eine weingelbe Farbe hat (wozu auf den Auszug von 1 Pfund China ungefähr ½ Loth Zinnchlorür erforderlich iſt). Die Flüſſigkeit iſt dann von dem entſtandenen Bodenſatz hell abzuziehen, und das in ihr noch aufgelöſte Zinn mit einer Auflöſung von Schwefelkalium abzuſcheiden, wobei jedoch von dieſem kein Überſchuß angewendet werden darf, weil ſonſt auch Chinabaſe mit gefällt werden würde. Nach einigen Tagen Ruhe erſcheint der Chinaauszug faſt waſſerhell, aus welchem dann, nachdem derſelbe von dem ausgeſchiedenen Schwefelzinn abfiltrirt worden iſt, die Chinabaſen ausgeſchieden werden können. Der Auszug der Königschina

wird beim Vermiſchen mit Zinnſolution nicht gleich getrübt, aber beim nachherigen Zuſatz von Schwefelkalium erſcheint er ebenfalls faſt ganz farblos. Da mit dem Zinn etwas von den Chinabaſen mit niederfällt, ſo iſt der Zinnniederſchlag zu trocknen und bei einer künftigen Chinaausziehung wieder mit anzuwenden.

Die Darſtellung des Cinchonins, wozu man vorzüglich die braunen und grauen Chinarinden anwendet, geſchieht auf dieſelbe Weiſe, wie die des Chinins. Seiner ſchweren Löslichkeit wegen muß aber dabei mehr Hitze und ſtarker Alkohol angewendet werden, übrigens kryſtalliſirt es eben deßwegen beim Erkalten ſehr leicht und rein aus der chininhaltigen Cinchonin-Löſung.

Andere Darſtellungsmethoden der Chinabaſen finden ſich in Fechners Repertorium der organiſchen Chemie 1. B. S. 450—460 aufgezeichnet. Wir erwähnen hier nur noch der von Henry (Journ. d. Pharm. Mai 1835. S. 213) angeführten Bereitungsart der Alkaloide überhaupt, die ſich darauf gründet, daß der Gerbeſtoff die ſchwach ſäuerlichen Löſungen der Salze aller organiſchen Alkaloide niederſchlägt, und zwar mit ſolcher Vollſtändigkeit, daß durch denſelben ſelbſt aus Flüſſigkeiten, woraus durch die gewöhnliche Behandlung mit Alkalien nichts mehr gefällt werden kann, der Reſt des Alkaloids niedergeſchlagen wird. Im Allgemeinen iſt das Verfahren folgendes: Man nimmt entweder das Pulver des zu behandelnden Pflanzentheils oder den friſch ausgepreßten Pflanzenſaft oder ein auf paſſende Weiſe bereitetes Extract und behandelt mit lauem, durch Schwefelſäure leicht angeſäuertem Waſſer. Die nach dem Ausdrücken erhaltene klare und erkaltete Flüſſigkeit ſättigt man beinahe vollſtändig, mit einem Alkali, und ſetzt dann einen concentrirten Aufguß von Galläpfeln oder Eichenrinde ſo lange zu, als noch ein Niederſchlag entſteht; filtrirt den Niederſchlag ab, wäſcht und drückt ihn wohl aus, vermiſcht ihn dann mit einem leichten Überſchuß von pulveriſirtem, gelöſchtem Kalk; nachdem das Gemiſch ins Rothbraune übergegangen iſt, wird es im Waſſerbade getrocknet, bis es ein feines Pulver darſtellt. Dieſes Pulver wird in der Wärme mit Alkohol oder Äther behandelt und durch Deſtillation der filtrirten Flüſſigkeit das Alkaloid gewonnen. Überläßt man den Deſtillationsrückſtand der Luft, ſo kryſtalliſirt das Alkaloid meiſt nach einigen Tagen; noch beſſer thut man, daſſelbe mit Schwefelſäure zu ſättigen, die durch freiwillige Kryſtalliſation erhaltenen Kryſtalle oder körnige Maſſe abzufiltriren, wieder zu löſen und durch nochmalige Kryſtalliſation zu reinigen, darauf aber auf die gewöhnliche Weiſe das Alkaloid aus ſeinem ſchwefelſauren Salze durch Magneſia (die man gleich der Kalkerde im Überſchuß zuſetzt) zu fällen, in ſiedendem Alkohol oder Äther aufzunehmen und kryſtalliſiren zu laſſen. Bei flüchtigen Alkaloiden ſind einige Modificationen anzubringen. Bei Chinin und Cinchonin wurde die ſäuerliche alkoholiſche Abkochung mit Bleioxydhydrat behandelt, der Deſtillationsrückſtand der klaren Flüſſigkeit mit Eſſigſäure geſättigt und die verdünnte Flüſſigkeit mit Gerbſtoff gefällt; der Erfolg war vollſtändig. Auch aus den gelben Mutterlaugen des ſchwefelſauren Chinins gelingt es, durch Gerbſtoff alles Chinin und Cinchonin zu

erhalten, welches durch die Gegenwart der färbenden Subſtanz am Kryſtalliſiren gehindert wurde.

Pelletier und Desprez (Dingl. polyt. Journ. L. S. 112) bedienen ſich zur Ausſcheidung des Chinins aus dem durch Kalk im ſchwefelſauren oder ſalzſauren Chinaauszug erzeugten Niederſchlag, nachdem er getrocknet iſt, ſtatt des Alkohols eines ätheriſchen Öls, wozu ſich am beſten Terpentinöl eignet, mit dem ſie den Niederſchlag 7- bis 8mal behandeln. Bei Anwendung eines fetten Öls muß vorher der Kalk aus dem genannten Niederſchlag entfernt werden, damit ſich nicht eine unlösliche Kalkſeife bildet. Der Niederſchlag iſt deshalb in einer Säure aufzulöſen, das rohe Chinin mit Ammoniak zu fällen, und dieſer Niederſchlag dann mehrmals mit Öl zu behandeln. Um das Chinin daraus zu gewinnen, ſchüttelt man das Öl mit ſalzſäurehaltigem Waſſer, trennt die Flüſſigkeit vom Öl und ſchlägt aus erſterer das Alkaloid nieder. Dieſe Procedur iſt aber keineswegs praktiſch und ſteht den übrigen Ausſcheidungs- und Reinigungsmethoden des Chinins weit nach.

Um die zwei Chinabaſen, das Chinin und Cinchonin, von einander zu trennen, und jede derſelben iſolirt darzuſtellen, gibt es mehrere Verfahrungsarten. Da das Cinchonin leicht, das Chinin aber nur ſchwierig aus der alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirt, ſo kann man das mit Chinin vermengte Cinchonin im kochenden Alkohol auflöſen, die Auflöſung bis auf die Hälfte verdunſten, wo beim Erkalten das Cinchonin in Kryſtallen anſchießt, das leicht auflösliche Chinin aber in der Auflöſung zurückbleibt. Letzteres läßt ſich dann durch Verdampfen der rückſtändigen Lauge zur Trockne, Auflöſen in Äther ꝛc., wie bereits oben erwähnt wurde, gewinnen. Am leichteſten laſſen ſich die zwei Chinabaſen dadurch von einander trennen, daß man ſie in etwas überſchüſſiger verdünnter Schwefelſäure auflöſt und die Auflöſung zur Kryſtalliſation abdampft. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſchießt daraus ſaures ſchwefelſaures Chinin an, das Cinchoninſalz bleibt aber, da es viel auflöslicher iſt, in der Mutterlauge zurück, mit nur noch ſehr wenig Chininſalz verbunden. Um nun das Cinchonin aus der rückſtändigen Flüſſigkeit abzutrennen, verdünnt man ſie, wenn ſich kein Chininſalz mehr daraus ausſcheidet, mit Waſſer, und fügt derſelben ſo lange Ätzlauge bei, als noch ein Niederſchlag erſcheint, den man mit kaltem Waſſer auswaſcht, trocknet und in kochendem Alkohol auflöſt. Das Cinchonin wird während des Erkaltens und ſpäter bei erneuertem Abdampfen der filtrirten Auflöſung in kleinen Kryſtallen daraus anſchießen, das Chinin aber mit nur noch wenig Cinchonin in der Flüſſigkeit gelöſt bleiben, woraus es durch Verdunſten derſelben bis zur Trockne abgeſchieden und dann durch nochmaliges Auflöſen in Äther von dem Cinchonin gereinigt werden kann. Das kryſtalliſirte ſaure ſchwefelſaure Chinin wird mit wenig Waſſer abgeſpühlt, in heißem deſt. Waſſer aufgelöſt und mit Ätzlauge gefällt; das Chinin ſcheidet ſich in weißen Flocken ab, die reines Chinin ſind, das nach dem Auswaſchen mit kaltem Waſſer getrocknet und aufbewahrt wird. Das meiſte Cinchonin enthält die China fusca Huanuco, nehmlich in

100 Pfund als Maximum 43,750 Unzen. Aus der China regia werden als Maximum aus 1 Pfund 280 Gran Chinin gewonnen.

Das Chinin erſcheint im gefällten Zuſtande oder durch Abdampfen ſeiner Auflöſung dargeſtellt als eine poröſe grauweiße Maſſe, die beim Zerreiben zu einem weißen Pulver wird. Es kryſtalliſirt aber auch, obwohl ſchwierig, wenn ſeine geſättigte Auflöſung in Alkohol der freiwilligen Verdunſtung überlaſſen bleibt, in büſchelförmig zuſammengehäuften, ſeidenglänzenden Nadeln. Nach Robiquet (Fechners Repert. d. or. Ch. 1. B. S. 463) ſetzt ſich das Chinin, wenn man einer kochenden und ziemlich verdünnten Auflöſung von ſchwefelſ. Chinin ein Alkali zuſetzt, und die das freigemachte Chinin enthaltende Flüſſigkeit noch heiß filtrirt, beim Erkalten in ſchwarzen Platten oder Blättern ab, welche ſchöne Ramificationen oder Wölbungen bilden. Sowohl das kryſtalliſirte, als das gefällte Chinin enthalten an 4 PC. Waſſer; wird es bis 120° C. erhitzt, ſo ſchmilzt es unter Verdampfung des Waſſers zu einer farbloſen Flüſſigkeit, die ſich bei ſtärkerer Erhitzung unter Bräunung und Ausſtoßen von empyreumatiſchen Dämpfen zerſetzt, und es verbrennt vor dem Löthrohr ohne Rückſtand. Wird es in einer Retorte erhitzt, ſo verdichten ſich die weißen Dämpfe des Chinins an den Wänden der Vorlage zu einem gleichförmigen Überzuge ohne Flocken, und die Zerſetzung tritt bald mit dem eigenthümlichen unangenehmen, brandigen Geruche ein, und es bildet ſich eine kohlige ſchwarze Subſtanz. Wird das Chinin im luftleeren Raume geſchmolzen, ſo bildet es beim langſamen Erkalten auf ſeiner Oberfläche kryſtalliniſche Punkte, von denen nach allen Richtungen hin Strahlen auslaufen, ſo daß ein deutliches Moiré erſcheint. Wenn man das geſchmolzene Chinin ins Waſſer gießt, ſo ſchwillt es allmählig auf, zerfällt und nimmt Waſſer auf. Das Chinin iſt luftbeſtändig, geruchlos, äußerſt bitter ſchmeckend, und ſcheint an der Luft keine Kohlenſäure aufzunehmen. Nach Duflos (Schw. Journ. LXII S. 304) löſen 1000 Gran Waſſer im Sieden 3,75 Chinin auf, wovon ſich beim Erkalten 1 Gran wieder ausſcheidet. Alkohol von 90 p. C. (0,820) löſt im Sieden gegen die Hälfte ſeines Gew. Chinin, welche Auflöſung beim Erkalten nichts abſetzt, bei langſamem Verdampfen aber das Chinin in kleinen perlmutterartig glänzenden warzenförmigen Gruppen kryſtalliſiren läßt, dagegen es beim ſchnellen Abdampfen der Auflöſung als eine weiche klebrige Maſſe zurück bleibt. Die Auflöſungen des Chinins reagiren alkaliſch. Äther löſt es ziemlich leicht auf, auch fette und ätheriſche Öle nehmen es in der Wärme auf. Conc. Salpeterſäure löſt es zu einer farbloſen Flüſſigkeit auf, rauchende Schwefelſ. zu einer ſchwach gelblich gefärbten, rectifizirte nicht rauchende Schwefelſ. zu einer farbloſen Flüſſigkeit, woraus nach Verdünnung das Alkaloid durch Alkalien unverändert gefällt wird. Ätzalkalien mindern die Löſungskraft des Waſſers. Die wäſſerige Auflöſung des Chinins wird durch Gallustinktur ſtark getrübt, und ein weißer Präcipitat gefällt. Jodtinktur trübt die Auflöſung braun, Queckſilberoxydſalzlöſungen und Silberſolution dagegen weiß und Goldauflöſung gelblichweiß. Henry und Delondre (Ph. Cent. B. 1833. S. 923) glaubten in der Königschina ein neues Alkaloid gefun-

den zu haben, das ſie mit dem Namen Chinidin bezeichneten. Später erklärten ſie jedoch, daß dieſe Subſtanz blos ein Hydrat des Chinins ſey und erhalten werde, wenn man ein ganz reines von gelber Materie wohl befreites Chininſalz in einer großen Menge Waſſer auflöſe, das Alkaloid durch Ammoniak niederſchlage, den krumigen harzartigen Niederſchlag nach gehörigem Auswaſchen in heißem Alkohol auflöſe, zu dieſer Auflöſung ſo lange Waſſer zuſetze, bis ſie milchig erſcheint, und dieſe dann in der freien Luft ſtehen laſſe. Binnen wenig Tagen werden ſich die in Form eines flüſſigen Harzes niedergefallenen Antheile in ſtrahlige Kryſtalle verwandeln, auch die Wände von der Flüſſigkeit aus mit ſolchen Kryſtallen bekleidet werden. Dieſe Kryſtalle erweichen erſt in der Wärme, verwandeln ſich in ein weißes Pulver, ſchmelzen erſt über 150° C. zu einem gelben, durchſcheinenden, zerreiblichen Harze, wie Colophon, ohne Entwicklung eines ammoniakaliſchen Produkts. Henry analyſirte einen Antheil dieſer geſchmolzenen Materie und fand ſie, wiewohl ſie vollkommen durchſichtig ohne Spuren interponirter Kohle war, doch faſt ganz beſtehend aus Kohlenſtoff, wonach er vermuthet, daß ſich während des Schmelzens ein eigenthümliches, ſtickſtoffhaltiges, compleres Radical, welches vielleicht die Alkalinität des Chinidins bedinge, entbunden habe. Die Salze, welche das Chinidin bildet, ſind bloß viel leichter kryſtalliſirbar, als die aus gewöhnlichem Chinin dargeſtellten Salze. Die Kryſtalliſation des Chinidins iſt ſeinem Waſſergehalt beizumeſſen, welcher auf 1 At. Alkaloid 1 At. Waſſer beträgt. Nach Liebigs Analyſe (Pharm. C. B. 1831. S. 316) enthält das Chinin: Kohlenſtoff 75,76, Waſſerſtoff 7,52, Stickſtoff 8,11, Sauerſtoff 8,61. Dieſes entſpricht 10 At. Kohlenſtoff, 24 At. Waſſerſtoff, 2 At. Stickſtoff, 2 At. Sauerſtoff.

Mit Säuren bildet das Chinin die Chininſalze. Dieſe ſind entweder neutral, oder die Säure waltet darin vor; ſie ſind meiſtens kryſtalliſirbar, zeigen oft einen Perlmutterglanz, färben ſich zum Theil am Sonnenlichte gelb oder braun, und werden faſt alle vom Waſſer, obgleich ſchwerer als die Cinchoninſalze aufgelöſt. Mehrere dieſer Salze ſind auch in Äther und Alkohol auflöslich und alle diejenigen Salze, die ſich in Waſſer auflöſen, werden auch vom verdünnten Alkohol aufgenommen. Die Chininſalze ſchmecken ausgezeichnet bitter nach China; ihre Auflöſungen verhalten ſich ebenſo, wie die Chininlöſung, werden daher von Alkalien, den alkaliſchen Erden, der Talkerde, der Gallustinktur und, wenn ihre Auflöſungen nicht zu verdünnt ſind, auch von Sauerkleeſäure und Weinſteinſäure gefällt.

Das Cinchonin ſchießt durch langſames Verdunſten aus ſeiner alkoholiſchen Auflöſung in kleinen, farbloſen, durchſichtigen, geſchobenen 4ſeitigen Prismen oder in dünnen prismatiſchen Nadeln an, welche das Licht ſtark brechen, bei 165° C. zu einer farbloſen Flüſſigkeit ſchmelzen, die beim Erſtarren zu einer kryſtalliniſchen Maſſe geſteht, ohne Gewichtsverluſt erlitten zu haben. Es iſt luftbeſtändig, geruchlos und ſchmeckt anfangs ſchwach, ſpäter aber ſtark und anhaltend bitter, dem Chinin ähnlich. Es ſublimirt bei geringer Erhitzung leicht, als ein dicker, weißer Dunſt, unter Verbreitung eines nicht

unangenehmen Geruchs, und verdichtet ſich in der Vorlage zu einem weißen, flockigen, der Lana philosophica ähnlichen Sublimat, der unverändertes Cinchonin zu ſeyn ſcheint, in ſtarker Hitze wird es aber ſogleich ganz zerlegt und an der Luft entzündet verbrennt und verglimmt es vollſtändig. Im kalten Waſſer iſt es faſt unauflöslich, und von kochendem bedarf es 2500 Theile. In Alkohol iſt es viel ſchwerer auflöslich, als das Chinin, leichter jedoch in heißem, am leichteſten aber in abſolutem Alkohol. Die Auflöſung ſchmeckt bitter und reagirt alkaliſch. Das noch mit Farbſtoff und Chinin verbundene Cinchonin iſt auch im wäſſerigen Alkohol ziemlich leicht löslich. Von Äther wird es faſt nicht aufgelöſt und nur in geringer Menge von den Ölen. Concentrirte Schwefelſäure und Salpeterſ., in welchen es ſich nicht auflöſt, wirken auf das Cinchonin nicht zerſetzend; die verdünnten Säuren nehmen es dagegen auf. Die erkaltete, wäſſerige Auflöſung des Cinchonins verhält ſich (wegen zu geringen Gehaltes an Cinchonin) indifferent zu den Reagentien, mit Ausnahme der Gallustinktur, welche eine weiße Trübung erzeugt. Nach Liebig beſteht es aus 77,81 Kohlenſtoff, 7,87 Waſſerſtoff, 8,87 Stickſtoff und 5,93 Sauerſtoff; dieſes entſpricht 20 At. Kohlenſtoff, 22 At. Waſſerſtoff, 2 At. Salpeterſtoff, 1 At. Sauerſtoff. Das Cinchonin verhält ſich gegen die Säuren, wie das Chinin, und gibt ſowohl neutrale, als ſaure Salze, die zwar meiſtens kryſtalliſirbar, aber auflöslicher, als die Chininſalze ſind. Sie beſitzen einen ſehr bittern, dem der Chininſalze nicht unähnlichen Geſchmack und werden gleich dieſen von den Alkalien, der Gallustinktur ꝛc. gefällt.

Die 2 Chinabaſen werden nur ſelten für ſich als Arzneimittel angewendet, ſondern gewöhnlich in Verbindung mit Säuren als neutrale oder ſaure Salze. Sie müſſen die hier angeführten Eigenſchaften beſitzen, ſich völlig in kochendem Alkohol, ſo wie in ſalzſaurem Waſſer zu einer bitter ſchmeckenden Flüſſigkeit auflöſen und beim Erhitzen an der Luft vollſtändig verbrennen. Die übrigen Prüfungen ſind bei Chin. sulphur. angegeben. Die Chinaalkaloide äußern nicht, wie ſo viele andere organiſche Pflanzenbaſen, giftige Wirkungen auf den lebenden Körper, ſondern bringen bloß bei geſunden Perſonen eine dem Kaffee ähnliche allgemeine Aufregung hervor. Bemerkenswerth iſt aber ihre Heilkraft für Wechſelfieber, indem ſie das wirkende Princip der Chinarinde in dieſer Hinſicht ſind.

Chinium sulphuricum. (Sulphas quinicus.) Schwefelſaures Chinin.

Dieſes Salz wird bei der Darſtellung des Chinins durch Behandeln des unreinen Chinins mit Schwefelſäure erhalten, indem man nehmlich ſämmtliches unreine Chinin in verdünnter Schwefelſäure, ohne daß dieſe vorwaltet, auflöſt, die Auflöſung kryſtalliſiren läßt und das Salz weiter, wie ſchon erwähnt worden, reinigt. Aus reinem Chinin bereitet man es auf die Weiſe, daß man dieſes in der kleinſten Menge gewöhnlichen Alkohols auflöſt und die Auflöſung ſo lange mit verdünnter Schwefelſäure verſetzt, bis die Flüſſigkeit

nicht mehr alkaliſch, ſondern vielmehr ſchwach, aber kaum merklich ſauer reagirt, worauf das Ganze in einem flachen Teller bei gelinder Wärme verdunſtet wird. Die zurückbleibende Salzmaſſe, das ſchwefelſaure Chinin iſt hierauf in der 30 bis 40fachen Gewichtsmenge kochenden deſtillirten Waſſers aufzulöſen, die Auflöſung kochend heiß zu filtriren und in einer Porzellanſchale der Kryſtalliſation zu überlaſſen. Die Kryſtalle ſind dann von der überſtehenden Flüſſigkeit vermittelſt eines Filters zu trennen, mit kaltem Waſſer abzuſpühlen und auf Druckpapier zu trocknen. Aus der abgegoſſenen Flüſſigkeit wird beim Abdampfen derſelben ſich noch etwas Chininſalz abſcheiden, bis zuletzt, wenn dem Chinin noch Cinchonin beigemengt war, auch ſchwefelſaures Cinchonin in ſäulenförmigen Kryſtallen anſchießt, das man beſonders ſammelt. Das ſchwefelſaure Chinin läßt ſich auch ſo darſtellen, daß man das Chinin blos mit Waſſer zu einem Brei anrührt und dieſem bis zur ſchwachen Röthung des Lakmus verdünnte Schwefelſäure zuſetzt, die Salzmaſſe dann mit wenig deſtill. Waſſer vermengt, ſie auspreßt und hierauf in kochendem Waſſer auflöſt, wo dann das Salz beim Erkalten der Flüſſigkeit kryſtalliſirt. Ein gefärbtes Salz kann durch Digeriren ſeiner Auflöſung mit etwas gereinigter Thierkohle entfärbt werden.

Das ſchwefelſaure Chinin bildet zarte, ſeidenartig glänzende (gewöhnlich büſchelförmig zuſammengehäufte) etwas biegſame Nadeln und längliche Blättchen, welche zuſammengehäuft eine ſo leichte und lockere Maſſe darſtellen, wie die Magneſia iſt. Es hat einen ſehr bittern Geſchmack, iſt in der 750fachen Menge Waſſer von 15 völlig klar auflöslich, leichter aber in kochendem W., aus welcher Auflöſung es ſich beim Erkalten herauskryſtalliſirt, und wird vom Alkohol leicht, vom Äther aber nur in geringer Menge aufgelöſt. Wenn man die Auflöſung deſſelben in Waſſer durch einige Tropfen Schwefelſäure unterſtützt, ſo entſteht bekanntlich eine etwas bläuliche und opaliſirende Löſung. Dieſes Opaliſiren und dieſe Färbung müſſen von einem in der Flüſſigkeit fein ſuspendirten Körper herrühren. Das ſaure ſchwefelſaure Chinin iſt ſehr gut und völlig hell in Waſſer löslich, die Schwefelſäure vermehrt demnach die Löslichkeit des Chinins; auf der andern Seite iſt jedoch die geſättigte Auflöſung des neutralen ſchwefelſ. Chinins ebenfalls völlig klar, und dennoch tritt bei Zuſatz von etwas Schwefelſ. zu letzterer Löſung bläuliche Färbung und Opaliſiren ein. André (Journ. d. Pharm. Mars. 1836. S. 127) erklärt dieſe Erſcheinung durch die Annahme, daß die Alkaloide überhaupt als harzſaure Ammoniakſalze zu betrachten ſeyen: in dem ſchwefelſ. Chinin ſey nur ein Theil des Ammoniaks durch Schwefelſ. geſättigt, das Harz werde alſo noch durch das übrige Ammoniak aufgelöſt erhalten; Zuſatz von Schwefelſäure entziehe ihm dieſes, und es ſcheide ſich demnach opaliſirend aus; neutraliſirt man die zugeſetzte Säure wieder durch Ammoniak, ſo wird die Löſung wieder klar. Daß die Säuren im Überſchuß dennoch die Löslichkeit der Alkaloide vermehren, iſt wieder aus der Auflöslichkeit der Harze in verd. Säuren zu erklären. So viele Andeutungen jedoch für die Exiſtenz einer ſolchen Conſtitution in dem Verhalten der Alkaloide liegen, ſo wenig iſt es

jedoch bis jetzt gelungen, directe Beweiſe für dieſe Anſicht aufzufinden. — Kommt ſchwefelſaures Chinin mit Salepſchleim in Berührung, ſo coagulirt der Schleim nach einiger Zeit zum Theil und macht die Miſchung ungleich. Es phosphorescirt bei einer Erhitzung bis zu 80 R., ein ziemlich ſtarkes Licht verbreitend, wenn dabei eine ſchwache Reibung ſtatt findet, wobei es ſtarke poſitive Electricität entwickelt. Als Kaſtner (d. Archiv II. B. S. 418) mehrere Gran ſchön kryſtalliſirtes ſchwefelſ. Chinin in einem Barometerröhrchen über der Alkohollampe gelinde erhitzte, ſo ſtiegen bald ſchön purpurrothe, den Indigdämpfen ähnliche Dünſte auf, die ſich an dem obern Theil der Röhre — ſie überkleidend und lebhaft purpurröthend — anlegten. Wird die Auflöſung des ſchwefelſauren Chinins zur Entfärbung mit Kohle gekocht, ſo iſt dabei ein äußerſt unangenehm bitterer Geſchmack und Chinageruch zu empfinden, indem ſich etwas Salz verflüchtigt. Das neutrale ſchwefelſaure Chinin beſteht nach Liebig aus 85,83 Chinin, 10,00 Schwefelſäure und 4,17 Waſſer. Hiernach wäre es ein baſiſches Salz, nehmlich aus 2 At. Chinin, 1 At. Schwefelſäure und 2 At. Waſſer zuſammengeſetzt. Baup hatte früher angegeben, daß dieſes Salz 15 PC. Waſſer enthalte, an der Luft liegend aber ⅔ des Waſſers entweichen laſſe und dann nur noch in 100 Th. 4,31 Waſſer habe. Gießt man in eine wäſſerige Auflöſung eines Chininſalzes oder des Chinins ſelbſt flüſſiges Chlor, ſo wird dieſelbe leicht braun; opaliſirte ſie in Folge von Säureüberſchuß, ſo verſchwindet dieß. Nach einiger Zeit erſcheint wieder eine bläuliche, opaliſirende Färbung, welche bei Chlorüberſchuß einer gelblichen, hellen Färbung Platz macht. Auf Zuſatz von Ammoniak entſteht dann ein grüner Niederſchlag, der ſich aber ſogleich mit ſmaragdgrüner Farbe wieder auflöſt. Iſt die Chininſolution concentrirter, ſo iſt der Niederſchlag matt grün. Sättigt man die ſmaragdgrüne ammoniakaliſche Flüſſigkeit genau mit einer Säure, ſo wird die Löſung himmelblau. Fügt man zu viel Säure auf einmal hinzu, ſo geht die Farbe ſchnell ins Violette und ſelbſt ins Feuerrothe über. Bei Cinchonin iſt die Färbung orangeroth, und nach 12 Stunden entſteht ein brauner Niederſchlag.

Bei einem Überſchuß an Säure geht das neutrale ſchwefelſaure Chinin in ein ſaures Salz über, das noch ein Verhältniß Schwefelſäure aufgenommen hat. Aus ſeiner bis zur Erſcheinung einer dünnen Salzhaut abgerauchten Auflöſung kryſtalliſirt es in 4ſeitigen, rechtwinkligen, durchſichtigen, farbloſen Kryſtallen, oft auch in asbeſtartigen Fäden; große Kryſtallen entſtehen aber nur dann, wenn die concentrirte Auflöſung deſſelben an einem Ort ſteht, wo die Temperatur der Luft etwas höher iſt. Es röthet Lakmus, ſchmeckt aber nicht ſauer, ſondern ebenfalls, wie das neutrale Salz, ſtark bitter. An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, verwittert aber, wenn die Luft etwas wärmer wird. Zur Auflöſung bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 11 Theile Waſſer; bei 80° R. ſchmilzt es in ſeinem eignen Kryſtallwaſſer. In abſolutem Alkohol iſt es ſchwer, dagegen im gewöhnlichen verdünnten Alkohol leicht auflöslich. Es findet ſich öfters dem neutralen Salz beigemengt. Baup fand das kryſtalliſirte Salz zuſammengeſetzt aus 61,644

Chinin, 13,698 Schwefelſäure und 24,688 Waſſer, das verwitterte beſteht aus 81,819 Chinin und 18,181 Schwefelſäure. Die Kryſtalle, welche aus ſtarkem Alkohol anſchießen, zerfallen ſogleich zu Pulver, wenn ſie der Luft ausgeſetzt werden.

Da das ſchwefelſaure Chinin ſeines häufigen Gebrauchs wegen Handelsartikel geworden iſt, ſo kommt es öfters verfälſcht vor. Man hat demſelben Kreide, Magneſia, Gyps, Borarſäure, Zucker, Mannazucker, Satzmehl oder Stearine beigemengt. Da die 4 erſten Subſtanzen unverbrennlich und feuerbeſtändig ſind, ſo geben ſie ſich leicht zu erkennen, wenn man das Salz bis zum Glühen erhitzt, wo daſſelbe unter Verbreitung eines ſpecifiſchen Geruchs verbrennt, und jene Subſtanzen zurückbleiben. Die Borarſäure löſt ſich, wird der Rückſtand mit Alkohol behandelt, auf, und dieſer brennt dann mit zeiſiggrüner Flamme. Zucker und Mannazucker löſen ſich auf, wenn das Salz mit kaltem Waſſer geſchüttelt wird, welches einen bitterlich ſüßen Geſchmack annimmt und nach dem Verdampfen den Zucker zurückläßt. Kalter abſoluter Alkohol löſt den Mannazucker nicht auf, daher Oberdörffer die Digeſtion damit zur Entdeckung dieſer Beimengung empfiehlt. Amylum entdeckt Jodtinktur, die das Salz blau färbt. Iſt Stearine im Salze befindlich, ſo wird ſich beim langſamen Erhitzen deſſelben in einem ſilbernen Löffel oder beim Kochen mit Waſſer im erſteren Fall das ſchwefelſ. Chinin in 2 Theile theilen, im letzteren ſich aber auf dem Boden des Glaſes ein Fettklumpen abſcheiden, und bei beiden die geſchmolzene Maſſe, auf Papier erwärmt, einen Fettfleck verurſachen. Dieſe Beimengung iſt auch leicht durch ſehr verdünnte Schwefelſäure zu erkennen, welche das ſchwefelſaure Chinin auflöſt, die Stearine aber ungelöſt läßt, wogegen kochender Alkohol ſowohl das Salz, als die Stearine auflöſt. Schwefelſaures Cinchonin, dem Chininſalze beigemengt, zeigt ſich ſchon durch die größere Auflöslichkeit des Salzes im Waſſer und durch die verſchiedene Kryſtallform. Zerlegt man eine kleine Probe des Salzes mit Ätzammoniakflüſſigkeit, wäſcht den Niederſchlag mit kaltem Waſſer aus, trocknet denſelben auf Druckpapier und ſetzt ihn hierauf mit Äther in Berührung, ſo löſt dieſer das ausgeſchiedene Chinin leicht und vollſtändig auf, läßt aber das Cinchonin unaufgelöſt zurück.

Kleinere Mengen laſſen ſich nach Kindt (Brand. Arch. XXXVI. 234) dadurch entdecken, daß man etwas (1 Gran) Salz in einem Probirglas mit 1 Drach. Äther überſchüttet, wohl umrührt, und dann eine Drachme Ammoniak dazu bringt. Wenn das Salz frei von Cinchonin war, ſo iſt, wenn ſich die Flüſſigkeiten wieder ſcheiden, die Scheidungslinie rein, im entgegengeſetzten Falle ſetzt es ſich daſelbſt deutlich erkennbar ab. Winkler gedenkt auch einer Verfälſchung des ſchwefelſauren Chinins mit Salicin, welche nach ihm durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelſäure entdeckt werden kann, welche mit Salicin eine rothe Farbe hervorbringt, während das reine Salz nicht gefärbt wird. Saures ſchwefelſaures Chinin findet ſich auch zuweilen beigemengt; es iſt aber in Waſſer weit auflöslicher, als das neutrale Salz, beide können daher durch wiederholte Auflöſung und Kryſtalliſation geſchieden werden.

Cinchonium sulphuricum. Sulphas cinchonicus. Schwefelſaures Cinchonin.

Das ſchwefelſaure Cinchonin kann gleich dem ſchwefelſ. Chinin bei der Darſtellung des Cinchonins gewonnen werden, wenn man daſſelbe im noch ungereinigten Zuſtande in verdünnter Schwefelſäure auflöſt, die Auflöſung verdampft und die Kryſtalliſation des Salzes durch Umrühren der Flüſſigkeit ſtört, damit nicht gefärbte Mutterlauge von den Kryſtallen eingeſchloſſen werde und dieſe braun färbe. Von der pulverförmigen Maſſe, in welcher Geſtalt das ſchwefelſaure Cinchonin ſich ausgeſchieden hat, läßt ſich leichter die gefärbte Lauge abſcheiden, und das Salz wird dann durch nochmaliges Auflöſen in kochendem Waſſer beim Erkalten in ungefärbten Kryſtallen anſchießen. Erſcheint das Salz noch nicht völlig weiß, ſo muß das angegebene Verfahren, nehmlich das Auflöſen in Waſſer, Störung der Kryſtalliſation ꝛc., noch ſo oft wiederholt werden, bis das Salz blendend weiß kryſtalliſirt. Bedient man ſich zur Darſtellung dieſes Salzes des ganz reinen Cinchonins, ſo ſind 32 Theile deſſelben mit 5 Theilen concentrirter Schwefelſäure, die vorher mit 25—30 Th. deſt. Waſſer verdünnt worden, zuſammenzureiben, dann iſt die feuchte Salzmaſſe in der kleinſten Menge kochenden deſt. W. aufzulöſen, die Auflöſung heiß zu filtriren und durch Abkühlen zu kryſtalliſiren. Das ſchwefelſaure Cinchonin kryſtalliſirt in farbloſen, durchſichtigen 4ſeitigen Säulen, oder auch in unregelmäßigen glänzenden Blättern. Iſt es nicht ganz rein, oder hat man zu viel Säure hinzugethan, ſo ſchießt es nur langſam und in kleinen Kryſtallen an; es muß dann nochmals umkryſtalliſirt werden, wenn man es in größern Kryſtallen zu haben wünſcht. Es iſt luftbeſtändig, hat einen ſtarken bittern, der grauen oder braunen China ähnlichen Geſchmack und löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Theilen Waſſer auf. Es braucht 6½ Th. Alkohol von 0,85 und von abſolutem Alkohol 11½ Th. zur Auflöſung. Im Äther iſt es unauflöslich. Bei + 80 R. leuchtet es, wie das ſchwefelſ. Chinin, jedoch ſchwächer. Über den Siedpunkt des Waſſers erwärmt, ſchmilzt es, wie Wachs, und in einem Platinlöffel über der Alkoholflamme erhitzt, ſo wie bei der Verkohlungshitze, entwickelt es nicht, wie das Chininſalz, Purpurdämpfe, ſondern wird erſt roth, verbreitet dann einen bläulichen, dem des Tabaks ähnlich riechenden Rauch, der ſpäter ſchwach ſchweflig, aber ſtark brenzlich wird, und eine aufgetriebene, ſchwer einzuäſchernde Kohle bleibt im Rückſtande. In einer hohen Temperatur an der Luft entzündet, verbrennt es mit heller Flamme, ohne einen Rückſtand zu laſſen. Das kryſtalliſirte Salz beſteht aus 84,82 Cinchonin, 10,81 Schwefelſäure und 4,87 Waſſer; im waſſerfreien Zuſtande aus 88,5 Cinchonin und 11,5 Schwefelſäure. Bei einer Wärme über 80 verlieren die Kryſtalle ihr Waſſer. Das neutrale ſchwefelſaure Cinchonin verwandelt ſich, in verdünnter Schwefelſäure aufgelöſt, in ein ſaures Salz, welches aus ſeiner bis zur ſchwachen Salzhaut verdampften Auflöſung nach einiger Zeit in großen regelmäßigen Kryſtallen anſchießt, die an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben, iſt aber erſtere

ſehr trocken, oder letztere etwas erhöht, ſo werden ſie unklar. In gelinder Wärme verwittert es ſchneller, als das ſaure ſchwefelſaure Chinin. Von Waſſer bedarf es bei + 11 R. nicht mehr, als 0,46 ſeines Gewichts zur Auflöſung, von Alkohol von 0,85 nur 0,9, von abſolutem Alkohol gleiche Theile; in Äther iſt es unauflöslich.

Die rothen Weine des ſüdlichen Frankreichs, z. B. von Bourdeaux und Languedoc, werden von den ſchwefelſauren Chinabaſen gefällt, wobei ſie faſt ganz ihre Farbe verlieren, was aber nicht mit Burgunderwein der Fall iſt, welcher ſie behält. Die Urſache hiervon liegt darin, daß die erſtgenannten Weine Gerbſtoff enthalten, welcher in Verbindung mit dem Farbſtoff von Chinaalkaloid gefällt wird. Aus der nicht kryſtalliſirbaren Mutterlauge, die bei Bereitung des ſchwefelſ. Chinins im Großen zurückbleibt, kann durch Verdunſten derſelben zur Trockne ein Präparat dargeſtellt werden, das mit Vortheil als ein wohlfeileres Mittel in der Armenpraxis ſtatt des weißen ſchwefelſauren Chinis dienen wird. Buchner (d. Rep. XXXV. S. 311) bezeichnet es mit dem Namen: Chinium resinoso-sulphuricum.

Das von Sertürner aus der rothen und gelben China dargeſtellte Chinoidin, welches ein Gemiſch von Chinin, Cinchonin und Harz zu ſeyn ſcheint, wird auf folgende Weiſe bereitet: Die Mutterlauge von der gelben China, woraus ſchwefelſ. Chinin herauskryſtalliſirt iſt, wird mit W. ſo lange verdünnt, als noch Trübung (von gefälltem braunen Harz) entſteht, ſodann mit einem Alkali gefällt, der Niederſchlag wird nun mit Waſſer ausgewaſchen, in der gerade nöthigen Menge Alkohol aufgelöſt (wo unreines Cinchonin zurückbleibt), die Löſung filtrirt, der Alkohol vom Filtrat abgezogen, der Rückſtand im Waſſerbade ſcharf getrocknet und zu Pulver zerrieben. Das Chinoidin erſcheint als eine harzähnliche, braune ſpröde Maſſe, welche ein ſchmutzig gelbbraunes Pulver liefert, ſehr bitter ſchmeckt, leicht ſchmilzt, nicht flüchtig iſt, an der Luft ohne Rückſtand verbrennt, in kaltem W. faſt unlöslich iſt, in heißem ſchmilzt und zum Theil damit eine alkaliſch und wie Chinin reagirende Löſung gibt. In Alkohol iſt es ſehr leicht, in Äther nur zum Theil löslich. Mit Säuren bildet es unkryſtalliſirbare, extractartige, ſehr bitter ſchmeckende, in Waſſer und Alkohol leicht lösliche, neutrale Chinoidinſalze.

Von den übrigen Chinaſalzen ſind noch einige einer nähern Beachtung werth, da dieſe auch ſchon hie und da als Arzneimittel angewendet werden; man kann dieſe Verbindungen leicht auf direktem Wege darſtellen, wenn man die Chinabaſe mit der verlangten Säure ſättigt, oder das ſchwefelſaure Salz mit einem ſolchen Salz zerſetzt, deſſen Baſe mit der Schwefelſäure eine unauflösliche Verbindung eingeht.

Salzſaures Chinin. Man löſe 1½ Unzen ſchwefelſaures Chinin und eine halbe Unze Chlorbaryum, jedes beſonders, in heißem deſtillirtem Waſſer auf, vermiſche die noch heißen Auflöſungen und befördere die vom entſtehenden Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation. Winkler (B.

Rep. 32. B. S. 221) vermengt 480 verwittertes ſchwefelſaures Chinin mit 139 Th. kryſtalliſirtem Chlorbaryum, rührt das Gemeng mit wenig kaltem deſtillirtem W. zu einem dünnen Brei an, dem er nach ¼ Stunde noch 8 Th. kaltes deſt. W. zuſetzt und denſelben ſo lange umrührt, bis die gegenſeitige Zerſetzung vollſtändig beendigt iſt, hierauf die Flüſſigkeit durchs Filter trennt, und letztere gut auswäſcht. Die das ſalzſaure Chinin enthaltende Flüſſigkeit wird ſo weit bei einer Temperatur, die 40 R. nicht überſteigen darf, verdunſtet, bis ſich auf der Oberfläche Kryſtalle abzuſcheiden beginnen und alsdann an einen kühlen Ort geſtellt. Das Salz kryſtalliſirt nach und nach in blendendweißen, ſternförmig gruppirten, feinen perlenmutterartig glänzenden, nadelförmigen Kryſtallen, die in gelinder Wärme getrocknet werden. Man erhält, wenn das ſalzſaure Chinin beim Trocknen kein Waſſer verloren hat, faſt das gleiche Gewicht von demſelben, als das zerſetzte ſchwefelſaure Chinin betragen hat. Die rückſtändige Mutterlauge iſt mehr oder weniger blaugrün gefärbt, und es wird daraus durch weiteres Verdunſten nur noch wenig Salz gewonnen. Je höher die Temperatur iſt, bei welcher die Lauge verdunſtet wird, deſto mehr von der grünen Verbindung wird gebildet, und um ſo weniger Salz wird gewonnen, weshalb der angegebene Wärmegrad nicht überſchritten werden darf. Zur Zerlegung des gewöhnlichen im Handel vorkommenden ſchwefelſauren Chinins mit mehr Kryſtallwaſſer ſind auf 480 Theile davon nur 120 Th. kryſtalliſirtes Chlorbaryum erforderlich. Mit dem entſtandenen ſchwefelſauren Baryt iſt noch etwas unzerſetztes ſchwefelſaures Chinin vermengt; um dieſes nicht zu verlieren, kann man es, nachdem alles ſalzſaure Chinin entfernt worden iſt, mittelſt durch verdünnte Schwefelſäure angeſäuerten Waſſers ausziehen und durch Ammoniakflüſſigkeit das Chinin ausfällen. Verbindet man reines Chinin mit ſehr verdünnter Salzſäure, und zwar in dem Verhältniß, daß letztere vollkommen neutraliſirt iſt, und verdunſtet die Lauge ſelbſt nur in geringer Wärme, ſo geht nicht ſelten die ganze Maſſe des ſalzſauren Chinins zuletzt in eine ſchmierige, harzähnliche Materie über, aus der wenig oder kein ſalzſaures Chinin gewonnen werden kann.

Eiſenblauſaures Chinin iſt mit Nutzen in Fällen, wo ſich das ſchwefelſaure Chinin zur Beſeitigung von Wechſelfiebern nicht wirkſam genug zeigte, angewendet worden. Seine Bereitung geſchieht nach Duclau (Cent. Bl. 1834 S. 283) folgendermaßen: 2 Theile reines Berlinerblau verreibe man zu einem unfühlbaren Pulver und vermenge es in einem Mörſer mit 1 Theil reinem Chinin, rühre dann das Gemenge in 100 Theile deſtillirten Waſſers, laſſe es 15 bis 20 Minuten unter ſtetem Umrühren kochen, decantire die kochende Flüſſigkeit, filtrire, laſſe den Rückſtand aufs neue in 50 Theilen Waſſer kochen, filtrire wieder, vereinige beide Filtrate, dampfe gelind ab und laſſe im Trockenſchranke kryſtalliſiren. Das ſo bereitete Salz iſt gelblich mit ſchwarzem Stich ins Grünliche, in glänzenden Nadeln kryſtalliſirt, von bitter aromatiſchem Geſchmack, auflöslich in Alkohol, wenig löslich in Waſſer und durch Säurezuſatz mit blauer Farbe fällbar. Ferrari nimmt zur Bereitung die-

ſes Salzes gleiche Theile Berlinerblau und Chinin und wendet ſtatt Waſſer heißen Alkohol an.

Blauſaures Chinin iſt ebenfalls als Arzneimittel mit gutem Erfolg in Anwendung gekommen. Es wird erhalten, wenn man 1 Drachme kryſtalliſirtes Chinin mit 3 Unzen mediz. Blauſäure von ,0,900 ſp. G. allmählig zuſammenreibt, und den Glasmörſer, worin ſich die Miſchung befindet, zur Verhütung der Verflüchtigung der Blauſäure mit Eis umgeben hält, worauf man die trübe Flüſſigkeit in eine mit eingeſchmirgeltem Stöpſel verſchloſſene Flaſche gießt, worin man ſie unter öfterm ſtarken Umſchütteln 2 Tage lang läßt, worauf ſich das Chinin faſt ganz wird aufgelöſt haben. Die filtrirte Flüſſigkeit iſt ſtrohgelb, von ſtarkem Blauſäuregeruch, ohne Wirkung auf Lakmuspapier, von 0,910 ſp. G. Jede Unze dieſer Flüſſigkeit enthält 24 Gran Chinin. Sie muß mit gleicher Sorgfalt als die Blauſäure aufbewahrt werden. Die Doſis iſt 10 bis 15 Tropfen in einem bittern Vehikel. (Ph. Cent. B. 1832. S. 749)

Phosphorſaures Chinin. Iſt von Harles in Bonn als Arzneimittel vorgeſchlagen worden; nach ſeiner Angabe ſoll es aus dem reinen Chinin durch Behandeln mit einem geringen Überſchuß von Phosphorſäure dargeſtellt werden. Winkler (B. Rep. 34. S. 262) zerlegt, um dieſes Salz zu gewinnen, eine mit Waſſer hinlänglich verdünnte Auflöſung des ſalzſauren Chinins mit vollkommen geſättigtem phosphorſ. Ammoniak, deſſen ebenfalls verdünnte Auflöſung in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umſchütteln ſo lange zuzuſetzen iſt, bis auf eine neu hinzugeſetzte Portion kein Niederſchlag mehr entſteht. Der Niederſchlag (das phosphorſaure Chinin) wird auf einem Filter geſammelt, mit kaltem Waſſer ausgewaſchen und getrocknet. Ein Überſchuß des Zerlegungsmittels iſt zu vermeiden, da dieſes, wie mehrere andere Salze in ihren Auflöſungen auflöſend auf das phosphorſaure Chinin wirkt. Selbſt wenn man einen Überſchuß von phosphorſ. Ammoniak vermeidet, enthält die überſtehende Lauge mehr phosphorſ. Chinin, als ſich in derſelben Menge reinen Waſſers gelöſt haben würde; es kryſtalliſirt daraus phosphorſ. Chinin in ſehr kleinen Nadeln, und man kann aus der Flüſſigkeit das reine Chinin durch Ätzammoniakflüſſigkeit ausſcheiden. Die Auflöſung des ſalzſauren Chinins muß gehörig verdünnt ſeyn, indem ſonſt der Niederſchlag äußerſt voluminös erſcheint, und ſetzt man auf einmal zu viel phosphorſ. Ammoniak zu, ſo erhält man einen gelatinöſen Niederſchlag, der ſich nur äußerſt ſchwierig ausſüßen läßt. Das phosphorſ. Chinin iſt ein blendendweißes, äußerſt leichtes, fein kryſtalliniſches Pulver von ſehr bitterem Geſchmack. Es löſt ſich in 480 Theilen kalten und 140 Th. kochenden Waſſers, ſehr leicht in verdünnter Eſſigſäure und allen übrigen ſtärkern Säuren, eben ſo in mehreren Salzauflöſungen. Aus ſeiner heißen Auflöſung in Waſſer kryſtalliſirt es beim Erkalten in verworren mit einander vereinigten Nadeln und wird nach dem Trocknen als eine ſtark ſeidenglänzende, fein kryſtalliniſche, ſehr leichte Maſſe erhalten. Beim langſamen Verdunſten der übrigen Lauge ſchießt dann noch ein

wenig phosphorſ. Chinin in ſehr ſchönen ausgebildeten, feinen rectangulären Säulchen an. Es beſteht aus gleichen Atomen Säure und Baſe. Die Angabe Pelletiers, daß das phosphorſ. Chinin in Waſſer leicht auflöslich ſey, fand Winkler unrichtig, indem auch das pyrophosphorſaure Natrum mit ſalzſ. Chinin ein Salz gab, das ſich nur in geringer Menge im Waſſer auflöſte.

Sauerkleeſaures, weinſteinſaures und gerbſtoffſaures Chinin können nach Landerer (B. Rep. n. R. II. S. 402) durch Zerſetzung einer etwas angeſäuerten Löſung des ſchwefelſauren Chinins erhalten werden. Um das erſtere, das ſauerkleeſ. Chinin, darzuſtellen, verſetzt man die Auflöſung des ſchwefelſauren Chinins ſo lange mit einer Auflöſung des ſauerkleeſ. Ammoniaks, als noch ein Niederſchlag entſteht, löſt dieſen im Alkohol kochend auf, wo beim Erkalten das Salz in ſeidenglänzenden, faſt durchſcheinenden Kryſtallen anſchießt. Das 2te, das weinſteinſaure Chinin, fällt nieder, wenn die ſchwefelſaure Chininauflöſung durch neutrales weinſteinſaures Kali gefällt wird, in kochendem Waſſer gelöſt ſchießt es daraus beim Erkalten anfangs in ſeidenglänzenden 4ſeitigen Nadeln an, ſpäter trocknet alles zu einer klebrigen, ſauer reagirenden Maſſe ein; die Kryſtalle aber ſind neutrales weinſteinſ. Chinin (B. bemerkt hiezu, daß ſich wohl auch doppelweinſteinſ. Kali gebildet haben müſſe). Das gerbſtoffſaure Chinin wird durch Fällen der Chininſalzlöſung mit Galläpfelinfuſion erhalten. Die Löſung des Niederſchlags in heißem Alkohol opaliſirte beim Erkalten augenblicklich und gab cubiſche durchſcheinende Kryſtällchen. Letzteres Salz ſoll wirkſamer gegen Wechſelfieber ſeyn, als alle andern Chininſalze. Da die Chinarinde Gerbſtoff enthält, ſo iſt wohl auch anzunehmen, daß dieſer, wenn er durch Mitwirkung des Waſſers mit dem Chinaſalz in Contact gekommen iſt, eine nicht unbedeutende Portion des letzteren in der Rinde fixirt, der nur erſt bei Behandlung der Rinde mit ſäurehaltigem Waſſer aufgelöſt wird.

In den Chinarinden ſind die Alkaloide größtentheils an eine eigenthümliche Säure, die Chinaſäure, gebunden als chinaſaure Chinabaſen enthalten. Sie laſſen ſich als ſolche darſtellen, wenn man das wäſſerige Chinadecoct bis zur Syrupsconſiſtenz verdunſtet, mit der 3fachen Menge Waſſer verdünnt, von dem Niederſchlag abfiltrirt, die Flüſſigkeit bis zur Hälfte ihres Gewichts concentrirt, den Überſchuß an Chinaſäure beinahe, doch nicht völlig mit Kalk ſättigt, dann Bleioxydhydrat zuſetzt und die Flüſſigkeit, ſobald ſie blaßgelb und neutral geworden iſt, filtrirt. Sie wird dann zur Abſcheidung des aufgelöſten Bleies mit Schwefelwaſſerſtoffgas verſetzt, zur Syrupsconſiſtenz verdunſtet, mit Alkohol das Gummi und der chinaſaure Kalk daraus gefällt und ſodann weiter verdampft. Aus dieſem Evaporat werden nun durch Behandlung mit verdünntem Alkohol die chinaſauren Alkaloide ausgezogen, die nach dem Verdunſten der Flüſſigkeit als eine klebrige noch mit färbenden und extraktiven Theilen verbundene Maſſe zurückbleiben. Sie ſind im Waſſer leicht auflöslich, beſitzen einen ſehr bittern, der China ähnlichen Geſchmack und werden durch Alkalien, die das Alkaloid fällen, zerſetzt. Das natürliche, china-

ſaure Cinchonin iſt in Waſſer und Alkohol auflöslich, und das aus reiner Chinaſäure und Cinchonin künſtlich dargeſtellte Salz erfordert nur die Hälfte Waſſer zur Auflöſung, aus welcher es mit 4 At. Waſſer verbunden kryſtalliſirt. Löſt man es in der Hitze in einer Quantität Alkohol, welche unzureichend iſt, es nach dem Erkalten ganz aufgelöſt zurückzuhalten, ſo ſetzt ſich ein in wäſſeriger Auflöſung baſiſch reagirendes Salz in glänzenden farbloſen Kryſtallen ab, während die alkoholiſche Flüſſigkeit ſauer reagirt, wonach eine Zerſetzung ſtatt gefunden hat. Das abgeſetzte Salz bildet kurze zuſammengedrückte Prismen, welche ſowohl in trockner Luft, als in gelinder Wärme unverändert bleiben, aber nach Verfluß einer ziemlich langen Zeit in gewöhnlicher Luft ganz undurchſichtig werden. Sie ſind ſehr löslich in Waſſer, ja ſie zerfließen in einer mit Feuchtigkeit geſättigten Luft, wobei ſich ein wenig Cinchonin ausſcheidet. Das künſtlich bereitete reine chinaſaure Chinin bildet einen firnißähnlichen Überzug, der, mit Waſſer befeuchtet, an der Luft kleine Kryſtalle abſetzt, die ſich in Waſſer und Alkohol ſchwerer, als das Chininſalz auflöſen. Es enthält, wie das vorige, im kryſtalliſirten Zuſtande 4 At. Waſſer.

Die Chinaſäure (Acidum kinicum) kommt in den verſchiedenen Arten der Chinarinde mit Kalk, Cinchonin und Chinin verbunden vor. Sie wird aus dem chinaſauren Kalk dargeſtellt, welchen man aus der Chinarinde auf die Weiſe gewinnt, daß man die gepulverte Rinde zu wiederholtenmalen mit Waſſer auszieht, die Flüſſigkeit bis zur Syrupsdicke verdampft, und dieſelbe an einem warmen trocknen Ort der fernern Verdunſtung überläßt. Es bilden ſich dann in derſelben Kryſtalle von chinaſ. Kalk, die von der Lauge zu trennen und durch nochmaliges Umkryſtalliſiren zu reinigen ſind. Der chinaſ. Kalk iſt auch in der Flüſſigkeit neben etwas Gyps und farbigen, extractiven Stoffen enthalten, die bei der Darſtellung der Chinabaſen, wenn der mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer gemachte Chinarindenauszug mit Kalk zerlegt wurde, über dem Niederſchlag ſteht. Dieſe Flüſſigkeit iſt bis zur Saftdicke zu verdampfen und mit der 5fachen Gewichtsmenge Alkohol zu verſetzen, wodurch der chinaſaure Kalk niedergeſchlagen wird. Dieſer iſt dann in wenig Waſſer aufzulöſen, aus welcher Auflöſung er, nachdem ſie wieder bis zur Syrupsdicke verdunſtet worden, als eine dicke körnige Maſſe kryſtalliſirt. Man trennt dieſelbe durch Auspreſſen von der Lauge und reinigt den chinaſauren Kalk durch nochmaliges Auflöſen und Kryſtalliſiren. Derſelbe beſteht aus 60,403 Chinaſäure, 9,396 Kalk, 30,201 Waſſer.

Die Kryſtalle des chinaſauren Kalks werden nun im 10- bis 12fachen Gewicht W. aufgelöſt, und allmählig eine verdünnte Auflöſung von Sauerkleeſ. zugegoſſen, bis ſich kein Niederſchlag mehr bildet. Man filtrirt die Auflöſung vom Bodenſatz ab und erhält durch freiwillige Verdunſtung die Chinaſäure daraus in Kryſtallen. Man kann auch den chinaſauren Kalk durch Schwefelſäure zerſetzen, von welcher nach vorheriger Verdünnung mit Waſſer auf 6,2 chinaſauren Kalk 1 Theil conc. Säure erfordert wird. Nach Abſonderung des Gypſes dampft man die Flüſſigkeit bis zur Saftdicke ab und be-

endigt die Abdampfung im Trockenofen oder an freier Luft, wenn die Witterung etwas warm iſt. Die Chinaſäure muß durch wiederholte Kryſtalliſationen gereinigt werden. Sie enthält im kryſtalliſirten Zuſtande 1 At. Waſſer, welches ſie weder in trockner Luft, noch durch Wärme verliert. Die Chinaſäure hat einen ſehr ſauren, leicht bittern Geſchmack, iſt geruchlos und in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich. In der Hitze ſchmilzt ſie zu einer farbloſen Flüſſigkeit und zerſetzt ſich dann; bei der trocknen Deſtillation gibt ſie unter Aufblähen und Schwarzwerden eine weiße brenzliche Säure, die brenzliche Chinaſäure, welche auch ſehr verdünnte Eiſenauflöſungen grün färbt. Die Chinaſäure und ihre Salze fällen kein Metallſalz, ausgenommen baſiſch eſſigſaures Bleioxyd. Sie beſteht im waſſerfreien Zuſtande aus 15 At. Kohlenſtoff, 10 At. Sauerſtoff und 20 At. Waſſerſtoff. Officinell iſt die Chinaſäure an ſich nicht, auch kein reines chinaſaures Salz. Der chinaſaure Kalk macht aber einen vorzüglichen Beſtandtheil des kalkbereiteten Chinaextrakts aus. Er iſt ferner in allen wäſſerigen Auszügen der China, nebſt den chinaſauren Alkaloiden enthalten. Die weingeiſtigen Auszüge der China enthalten aber nur die chinaſauren Alkaloide nebſt andern extraktiven Theilen ohne chinaſauren Kalk. Henry und Pliſſon glauben, daß die Chinaſäure die Wirkſamkeit der Chinaalkaloide mehr erhöhe, als jede andere Säure, und empfehlen daher die reinen chinaſauren Alkaloide als Arzneimittel.

Winkler (Rep. XLIX. S. 116) fand bei der Prüfung der China regia, als er dieſelbe mit Äther auszog und den äther. Auszug mit Alkohol behandelte, außer dem darin vorhandenen Chinin noch einen 2ten kryſtalliniſchen Stoff, von viel bittererem Geſchmack, als der des Chinins ſelbſt, aber mit ganz anderen Eigenſchaften begabt. Später fand er denſelben Stoff auch in der China nova (Rep. 2 Ab. B. 1. H. 2), in welcher ſchon früher Pelletier und Caventou eine eigenthümliche Säure, die Chinovaſäure, entdeckt hatten. Winkler nennt die neue Subſtanz Chinovabitter; ſie kann durchs Ausziehen der Rinde mit Alkohol, Behandeln des alkoholiſchen Extrakts mit Waſſer zur Entfernung der Chinovaſäure, Wiederauflöſen des Zurückgebliebenen in Alkohol, Zuſetzen von Hauſenblaſenauflöſung zur Fällung des Gerbſtoffs und Abdampfen, oder durchs Vermengen des alkohol. Rindenextracts mit thier. Kohle, Digeriren mit Äther und Verdampfen des äther. Auszuges erhalten werden. In der reichlichſten Menge wird ſie aber gewonnen, wenn man die fein gepulverte China nova unmittelbar mit Äther auszieht, die ätheriſche Tinktur abdampft, den Rückſtand mit Alkohol digerirt, die weingeiſtige Löſung mit thier. Kohle entfärbt und hierauf mit ſehr verdünnter Ammoniakflüſſigkeit verſetzt, wodurch der Bitterſtoff mit weißer Farbe gefällt und von der beigemengten Chinovaſäure befreit wird. Das Chinovabitter iſt weiß, pulverig, kann aber auch in kleinen ſchuppigen Kryſtallen erhalten werden, wenn man ſeine alkoholiſche Löſung ſehr langſam verdampfen läßt. Beim Erwärmen verbreitet es einen ſchwachen, balſamiſchen Geruch. Sein Geſchmack iſt mehlartig, hintennach aber ſehr widerlich und lange anhaltend, ſchärflich bitter. In kaltem W. iſt es kaum merklich, etwas mehr je-

doch im warmen Waſſer auflöslich; in ſtarkem Alkohol iſt es faſt in jedem Verhältniß löslich, weniger reichlich in Äther; auch ätheriſche und fette Öle nehmen es auf, beſonders unter Mitwirkung von Wärme. In der Hitze ſchmilzt es anfangs zu einer gelblichen Flüſſigkeit; bei ſtärkerer Hitze verbrennt es mit Hinterlaſſung einer ſehr lockeren Kohle, die keine Aſche hinterläßt. Schwefelſäure, zu trocknem Chinovabitter geſetzt, bringt verſchiedene hübſche Farbenveränderungen hervor, ohne auf die Subſtanz ſelbſt viel verändernd einzuwirken. Es wird nehmlich zuerſt bräunlich, hierauf intenſiv blutroth, bald ſehr ſchön röthlichblau, und zuletzt wieder bläſſer. Die verdünnten Säuren löſen das Chinovabitter mehr oder weniger auf, und aus der ſalzſauren Auflöſung kryſtalliſirt es in ſeidenglänzenden, kleinen Prismen. Neutraliſirt man dieſe Löſungen mit Ammoniak, oder einem andern Alkali, ſo fällt der größte Theil des aufgelöſten Chinovabitters als ein weißes voluminöſes Pulver wieder heraus. Ätzammoniakflüſſigkeit und die fixen Alkalilaugen löſen etwas Chinovabitter auf. Das Chinovabitter beſteht aus 62,56 Kohlenſtoff, 8,57 Waſſerſtoff und 28,87 Sauerſtoff. Nach den lehrreichen Verſuchen Buchners jun. (Rep. n. Reihe, Heft 7. S.) iſt Winklers Chinovabitter identiſch mit dem erſt kürzlich von Poggiale entdeckten Bitterſtoff der Salſeparillwurzel, dem Salſeparin, mit dem es nicht nur gleiche Zuſammenſetzung hat, ſondern auch in allen ſeinen Eigenſchaften ſich vollkommen übereinſtimmend verhält, ſo daß alſo Chinovabitter und Salſeparin ein und derſelbe Körper ſind.

Um Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden zu prüfen, hat Scharlau (Pogg. Ann. 1832. 1. S. 132) folgendes Verfahren empfohlen: 2 Loth gemiſchter Chinarinden werden gepulvert und mit 2 Quentchen der officinellen Ätzlauge und ſo vielem Waſſer übergoſſen, daß das Ganze ein dünner Brei wird, welchen man unter öfterm Umrühren 12 Stunden bei einer Temper. von 16—20 R. ſtehen läßt. Das Gemenge bläht ſich auf, erſcheint ſchwarzgrau und entwickelt viele Luftblaſen. Das Ätzkali löſt den Gerbſtoff und das Chinaroth aus der Rinde auf, wobei zugleich chinaſaures Kali entſteht, von den Chinabaſen aber nichts aufgelöſt wird. Man preßt den Chinabrei ab und wäſcht ihn mit einigen Lothen kalten Waſſers ab. In der Rinde ſind zurückgeblieben der von der Chinaſäure getrennte Kalk, die Chinabaſen und etwas Extractivſtoff mit der Faſer. Man zieht die Rinde mit 16 Loth W., die mit 1 Quentl. Schwefelſäure angeſäuert worden, vollſtändig aus. Die weingelbe, ſehr bitter ſchmeckende, noch freie Säure enthaltende Flüſſigkeit wird mit ſo viel kohlenſaurer Kalkerde verſetzt, daß die Säure noch vorwaltend bleibt, und dann 12 Stunden bei Seite geſetzt, damit die gebildete ſchwefelſ. Kalkerde, verbunden mit färbenden Stoffen ſich abſetze, worauf man die Flüſſigkeit abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Um die ſchwefelſauren Chinabaſen von dem beigemiſchten Gypſe zu trennen, wird der trockne Rückſtand mit Alkohol von 80 ausgezogen, die geiſtige Auflöſung mit Waſſer verſetzt, der Alkohol in der Wärme verdunſtet, und aus der zurückbleibenden, wäſſerigen, möglichſt concentrirten Auflöſung werden die Chinabaſen durch Ätzammoniak niederge-

ſchlagen. Der Niederſchlag, jetzt reines Cinchonin oder Chinin enthaltend, wird mit Äther digerirt, welcher das Chinin auflöſt, das Cinchonin aber unaufgelöſt zurückläßt. Um das Gewicht genau zu finden, wird die ätheriſche Auflöſung in einem tarirten Uhrgläschen abgedunſtet, auch das Cinchonin auf einem gewogenen Filtrum geſammelt.

Winkler (Rep. n. R. Nr. 3. S. 569) wendet, um die Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt zu prüfen, zur Ausziehung derſelben eine große Menge hinlänglich mit Waſſer verdünnter Schwefelſ. an, verſetzt dann die Auszüge mit bedeutendem Kalk-Überſchuſſe, ſie längere Zeit bei gelinder Wärme damit digerirend, und wäſcht die Kalkniederſchläge, ſtatt mit Waſſer, mit Kalkwaſſer aus. Aus dieſen Niederſchlägen ſind dann die Alkaloide auf gewöhnliche Weiſe darzuſtellen. Henry benutzte die Eigenſchaft des Gerbſtoffs, die Alkaloide und namentlich die Chinabaſen aus einer gegebenen Flüſſigkeit zu fällen, um darauf analog den Alkalimetern ein Alkaloi- oder Chininometer zu conſtruiren (B. Rep. n. R. Nr. 5. S. 235).

Durch Auskochen der Chinarinde mit Waſſer verliert dieſelbe nur ¼ ihres Gehalts an Alkaloid; es iſt deshalb vortheilhaft, den Rückſtand von der Bereitung des Chinaextractes und der Chinadecocte noch auf die Chinabaſen zu bearbeiten. Lange (Praktiſche Erfahrungen und Vortheile im Gebiet der Pharmac. S. 23) nahm 70 Pfund eines Chinarückſtands von der Bereitung des Extracts und der Decocte aus brauner und Königschina, die zum Theil einige, zum Theil über 10 Jahr alt war, in Arbeit. Von dem ſpirituöſen Auszug aus dem Kalkniederſchlage wurde der Spiritus aus einer Blaſe ſo weit abdeſtillirt, daß noch 8 Quart Flüſſigkeit zurückblieben, welche in eine Schüſſel ausgegoſſen zum Erkalten hingeſtellt wurden. Es kryſtalliſirte daraus 1 Drachme Cinchonin, und die rückſtändige Flüſſigkeit gab, mit Schwefelſäure neutraliſirt, durch weitere Behandlung mit Kohle ꝛc. nur 2 Drachmen ſchwefelſaures Chinin, dagegen aber an harzigem Niederſchlag (Chiniodin) 15½ Unze. Aus dieſem Harze ließ ſich noch durch zweckmäßige Behandlung etwas reines ſchwefelſ. Chinin darſtellen. Es ſcheint, daß durch den Sauerſtoff der Luft ein großer Theil der Chinaalkaloide zerſetzt und in Harz verwandelt werde.

Chlor. Chlorium. Halogen. Acidum muriaticum oxygenatum. Chlor. Chlorine. Oxydirte Salzſäure.

Das Chlor wurde von Scheele im Jahr 1774 entdeckt, bei Gelegenheit ſeiner Verſuche über den Braunſtein, und von ihm dephlogiſticirte Salzſäure genannt. Es findet ſich in beträchtlicher Menge in der Natur, aber nie im freien Zuſtande, ſondern entweder mit Waſſerſtoff verbunden als Salzſäure oder mit Metallen vereinigt als Chlorkalium, Chlornatrium ꝛc.

Das Chlor iſt im reinen Zuſtande gasförmig und wird in dieſem Zuſtande erhalten, wenn man in einer Retorte 1 Theil gepulverten Braunſtein mit 2 bis 3 Theilen Salzſäure übergießt und das durch gelinde Erwärmung der Retorte im Sandbad ſich entwickelnde Gas in mit warmem Waſſer gefüllten Flaſchen auffängt, bis dieſes ausgetrieben iſt. Die mit dieſem Gas gefüllten Flaſchen ſind mit gut ſchließenden Glasſtöpſeln zu verſchließen und an einem dunklen Ort aufrecht geſtellt aufzubewahren. Die Retorte muß wenigſtens den 6—8fachen Inhalt der Miſchung faſſen, weil dieſe, beſonders anfangs, leicht ſteigt; man gibt darum anfangs auch nur wenig Feuer (am zweckmäßigſten iſt es, die Retorte in einem Drahtkorb über Kohlenfeuer zu erhitzen), bis zuletzt bei ſtarkem Feuer kein Gas mehr entwickelt wird. Die Retorte muß mit einer pneumatiſchen Röhre verſehen ſeyn; doch kann man auch in Ermanglung derſelben die Mündung des Retortenhalſes in eine Schüſſel mit Waſſer leiten und über die Mündung eine mit Waſſer gefüllte Flaſche ſo halten, daß die ſich entwickelnden Gasblaſen in derſelben aufſteigen können. Nach Vorſchrift der Pr. Pharmac. ſoll an die Retorte, welche das Gemeng zur Entwicklung des Chlors enthält, eine Vorlage angefügt werden, die mit einem gekrümmten Röhrchen verſehen und mit Waſſer bis ſo weit vollgefüllt iſt, daß die Mündung der Retorte unterhalb der Oberfläche deſſelben befindlich iſt. Das Gas wird dann unterhalb der Oberfläche des warmen Waſſers des pneumatiſchen Apparats in mit deſtillirtem Waſſer angefüllten Flaſchen aufgefangen, bis dieſes ausgetrieben iſt. Bei dieſer Vorrichtung muß das aus der Retorte entweichende Gas erſt durch das Waſſer der Vorlage gehen und gelangt nun, von unzerſetzter Salzſäure gereinigt, in den obern Theil der Vorlage, aus welchem es durch das daſelbſt angebrachte gekrümmte Gasleitungsrohr in die pneumatiſche Wanne geleitet wird. Dieſe muß mit warmem Waſſer gefüllt ſeyn, weil das Chlorgas im kalten Waſſer ſehr leicht auflöslich iſt. Man kann auch das Gas auf die Weiſe auffangen, daß man es mittelſt einer gebogenen Röhre auf den Boden einer hohen trockenen Flaſche leitet, aus der es die atmoſphäriſche Luft heraustreibt. Da das Chlor viel ſchwerer iſt, als dieſe, ſammelt es ſich zuerſt am Boden, und ſteigt, die Luft vor ſich hinaustreibend, nach und nach höher, bis endlich die Flaſche ganz mit Chlor gefüllt iſt, was leicht durch die Farbe erkannt werden kann. Ein wohlfeileres Verfahren der Darſtellung des Chlors beſteht darin, daß man ſtatt der Salzſäure Kochſalz und Schwefelſäure anwendet. Man vermenge 3 Th. Kochſalz mit 2 Th. gepulverten Braunſtein und übergieße dieſes Gemenge in dem Entbindungs-Gefäß mit 5 Theilen Schwefelſäure, die vorher mit 4 Theilen Waſſer verdünnt worden iſt. Das Gas wird, wie beim vorigen Verfahren, über warmem Waſſer aufgefangen.

Im Proceß der erſten Operation, wo Salzſäure und Braunſtein auf einander einwirken, verbindet ſich der Sauerſtoff des Braunſteins mit dem Waſſerſtoff der Salzſäure zu Waſſer, wodurch Chlor frei wird. Die Hälfte des Chlors wird von dem zu Mangan reducirten Braunſtein gebunden und bildet damit Chlormangan, welches in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt;

der andere Theil des Chlors aber entweicht als Gas. Bei dem 2ten Verfahren, wo Kochſalz, Braunſtein und Schwefelſäure mit einander in Berührung kommen, gibt der Braunſtein die Hälfte ſeines Sauerſtoffgehalts an das Natrium des Kochſalzes ab, damit Natrum bildend, das nun mit einem Antheil Schwefelſ. zu Glauberſalz zuſammentritt, während zugleich der andere Antheil Schwefelſ. mit dem zu Oxydul reduzirten Braunſtein ſchwefelſ Manganoxydul erzeugt, das im Kochſalz enthaltene Chlor aber gasförmig frei wird. In der Retorte bleibt ſchwefelſ. Natrum und ſchwefelſ. Manganoxydul zurück. Dieſe Zerſetzung erfolgt mittelſt disponirender Verwandtſchaft der Schwefelſäure zu den ſich bildenden Baſen; denn mit dem Natrium ſelbſt kann die zuſammengeſetzte Schwefelſäure keine Verbindung eingehen. Bei der Bereitung des Chlors hat man ſich ſorgfältig vor dem Einathmen deſſelben zu hüten, da es ſehr böſe Zufälle, Huſten, Erſtickungsanfälle, Aufſchwellen des Geſichts ꝛc. hervorbringt; Schwefelwaſſerſtoffgas mildert dieſe Erſcheinungen, wenn der Kranke über einem Gefäß, woraus ſich Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt, athmet. Kaſtner empfiehlt für Arbeiter und ſolche, die ſich oft in einer ſtark mit Chlor beladenen Luft aufhalten müſſen, Alkohol auf ein Stück Zucker in den Mund zu nehmen und durch offenen Mund zu athmen; ſelbſt wenn man ſchon durchs Einathmen des Gaſes zu leiden angefangen hat, bewirkt dieß ſogleich Linderung.

Das Chlorgas hat eine gelblichgrüne Farbe, einen äußerſt unangenehmen, erſtickenden Geruch und bringt, ſelbſt wenn es in äußerſt geringer Menge der atmoſphäriſchen Luft beigemiſcht iſt, noch nachtheiligen Einfluß auf die Lunge hervor; in größerer Menge und rein eingeathmet, iſt es abſolut tödtlich; Thiere erſticken darin ſogleich. Sein Geſchmack iſt zuſammenziehend kratzend; es beſitzt ein ſpec. Gewicht = 2,4403. Es gefriert und verdichtet ſich in waſſerfreiem Zuſtande noch nicht bei — 40. Das Gas iſt nicht brennbar, läßt ſich daher auch nicht entzünden, unterhält aber das Verbrennen ſehr vieler Körper. Eine angezündete Kerze brennt darin mit ſchmutzig rother Farbe fort unter Ausſtoßung eines dicken kohlenhaltigen Rauchs. Auch eine ausgelöſchte, aber noch glimmende Kerze kommt darin nach Trevelan (Ph. C. B. 1835. S. 477) wieder in Entflammung, ſo wie dieß im Sauerſtoffgas geſchieht. Mehrere Metalle, welche in dünnen Blättern oder gepulvert in dieſes Gas gebracht werden, entzünden ſich und brennen von ſelbſt bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmoſphäre, wie dieß der Fall iſt bei dem Kupfer, Zinn, Arſenik, den alkaliſchen Metallen ꝛc., vorzüglich glänzend iſt die Verbrennung des fein gepulverten Antimons. Es hat gleichſam das Anſehen eines brennenden Springbrunnens. Vermittelſt dieſes Metalls können ſelbſt andere Metalle, die ſonſt nicht im Chlorgas brennen, darin in Entzündung geſetzt werden. Phosphor brennt in Chlorgas mit blaſſem, weißem Lichte und erzeugt ein weißes, flüchtiges Pulver. Gepulverte Kohle entzündet ſich in Chlorgas nicht, und das von Weſtrumb beobachtete Verbrennen der vorher auf 90 erwärmten Kohle in Chlorgas haben andere Chemiker nicht

beſtätigt gefunden. Wird dem Chlorgas durch Chlorcalcium aller Waſſerdunſt entzogen, ſo wirkt es nicht auf vollkommen trockne gefärbte organiſche Subſtanzen; enthalten aber das Gas oder die gefärbten Körper Feuchtigkeit, ſo werden die Farben ſchnell zerſtört; nur die gelbe Farbe ſcheint der Einwirkung des Chlors am längſten zu widerſtehen. Das Chlorgas zerſtört ferner alle übelriechenden Ausdünſtungen von kranken oder todten Thieren und Pflanzen. Auf dieſe Eigenſchaft des Chlors gründet ſich ſeine Anwendung zum Bleichen der Leinwand, der baumwollenen Zeuge, des Kattuns ꝛc., ſo wie zur Zerſtörung der Anſteckungsſtoffe, die ſich bei bösartigen Krankheiten erzeugen, und zwar ſowohl der luftartigen (Miasmen), als der fixen (Contagien), ferner der fauligen, ſtinkenden Gerüche und ſchädlichen Ausdünſtungen, die ſich bei der Fäulniß entwickeln. Dieſe Wirkung des Chlors, welche nicht allein das gasförmige Chlor, ſondern auch das Chlorwaſſer, ſo wie die Chloralkalien beſitzen, beruht, nach der Anſicht mehrerer Chemiker, nur allein in der großen Verwandtſchaft deſſelben zum Waſſerſtoff, welchen es allen organiſchen Körpern entzieht, ſie zerſetzt und ſich ſelbſt in Salzſäure verwandelt. Die Farb- und Anſteckungsſtoffe, gleich allen organiſchen Gebilden, aus Sauerſtoff, Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, und oft auch noch aus Stickſtoff zuſammengeſetzt, ändern, indem ihnen durch das Chlor der Waſſerſtoff entzogen wird, ihre chemiſche Zuſammenſetzung, wodurch ſich dann auch nothwendig ihre früheren Eigenſchaften verlieren müſſen. Da aber hiebei das Waſſer eine nothwendige Bedingung iſt, ſo muß dieſes ſelbſt eine Zerſetzung erleiden; das Chlor verbindet ſich nehmlich mit dem Waſſerſtoff deſſelben zu Salzſäure und macht den Sauerſtoff frei; dieſer iſt es nun, welcher das Bleichen, Entfärben, Zerſtören der Anſteckungsſtoffe bewirkt, ſo daß denn jene Wirkungen des Chlors nicht in der Waſſerſtoffentziehung, ſondern vielmehr in einem Hinzutreten von Sauerſtoff zu den Farb- und Anſteckungsſtoffen, alſo in einer Oxydation derſelben, durch welche ihr Miſchungsverhältniß ebenfalls abgeändert wird, begründet ſeyn muß.

Das Chlorgas erleidet durch die Wirkung der Wärme und Kälte keine Veränderung; wird es aber bis zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ zuſammengedrückt, ſo verwandelt es ſich, nach Faraday's Verſuchen, in eine klare, dunkelgrünlichgelbe Flüſſigkeit von 1,33 ſp. G., die ſich beim Öffnen des Gefäßes augenblicklich in Gas verwandelt, bis auf einen Theil, der wegen ſtarker, wohl mehr als —40 betragender Abkühlung eine Zeitlang unvergast bleibt. Das Chlorgas verbindet ſich ziemlich leicht mit kaltem Waſſer und ſtellt damit das wäſſerige Chlor, die wäſſerige oxydirte Salzſäure (Aqua oxymuriatica) dar. Zum pharmaceutiſchen Gebrauch bereitet man das wäſſerige Chlor am einfachſten auf die Weiſe, daß man das auf oben angegebene Art entwickelte Chlorgas in mit kaltem Waſſer angefüllte Flaſchen ſo lange eintreten läßt, bis nur noch der dritte Theil des Waſſers übrig iſt, die Flaſchen noch unter Waſſer verkorkt und, die Mündung nach unten gekehrt, ſchüttelt, damit das Waſſer das Gas verſchlucke; man füllt dann die Flüſſigkeit auf Flaſchen und bewahrt ſie auf. Man kann ſich auch zur Bereitung des Chlorwaſſers des

Woulf'ſchen Apparats bedienen und das Gas ſo lange in mehrere mit Waſſer gefüllte Flaſchen leiten, als dieſes noch abſorbirt wird. Die Abſorption geht langſam; das Waſſer, welches zur Aufnahme des Gaſes dient, muß kalt, jedoch nicht unter + 6 ſeyn, weil ſonſt das Gas in einer niedrigern Temperatur mit einem Antheil Waſſer ſich zum Hydrat verbindet, welches in den Röhren erſtarrt und kryſtalliſirt, ſo daß der ganze Apparat zerſprengt werden kann. Ganz einfach läßt ſich auch das flüſſige Chlor darſtellen, wenn man das Gas in eine mit Waſſer gefüllte offene Flaſche hineinleitet, bis das Waſſer eine gelbliche Farbe angenommen hat. Man darf nur in die Retorte einen gut paſſenden Korkſtöpſel einſtecken, und mittelſt deſſelben eine gebogene Glasröhre unmittelbar in das zur Aufnahme beſtimmte Waſſer. Hat das Waſſer eine gelbliche Farbe angenommen, dann iſt es ziemlich genau ſo ſtark, als wenn man, der Pr. Pharm. gemäß, 1 Volumen Waſſer und 2 Volumina Gas miſcht. Das Volumen des Waſſers wird durch das aufgenommene Gas nicht vergrößert.

Das Chlorwaſſer beſitzt ganz den Geruch und Geſchmack des Chlorgaſes und hat, wenn es recht geſättigt iſt, eine merklich gelbe Farbe; beim Erwärmen läßt es ſchnell das Chlor fahren; ſein ſp. G. iſt = 1,003. Bei einigen Graden über 0 gefriert es, und es bilden ſich dunkelgelbe, ſchuppige Kryſtalle, die Chlorhydrat ſind und aus 28 Th. Chlorgas und 72 Th. Waſſer beſtehen. Dieſes Hydrat wird rein erhalten, wenn man in mit Chlorgas gefüllte Flaſchen weniger Waſſer bringt, als erforderlich iſt, um alles Chlor in Hydrat zu verwandeln, und dieſelben einige Tage der Temper. von 0 ausſetzt. Bei ſehr gelinder Wärme zerfallen dieſe Kryſtalle in Chlorwaſſer und Chlorgas. Bleibt das wäſſerige Chlor den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt, ſo bildet ſich Sauerſtoffgas und Salzſäure, indem Waſſer zerlegt wird. Durch Gegenwart von organiſchen Stoffen wird dieſe Zerſetzung ſehr befördert und nach den Verſuchen Monheims (B. Repert. IV. S. 355) ſind es die darin enthaltenen Ammoniakſalze, welche eine augenblickliche Zerſetzung hervorbringen. Er rieb viele Pflanzenextrakte mit einigen Tropfen Kalilauge zuſammen und ein mit Salzſäure befeuchteter Glasſtab zeigte bei allen ohne Ausnahme weiße Nebel von Chlorammonium. Eine Miſchung von ½ Unze Chlorwaſſer mit 2 Tropfen Liq. ammon. caust. geſchüttelt, abſorbirte das Ammoniak und röthete das Lakmuspapier augenblicklich; nachdem aber noch einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt worden, reagirte die Flüſſigkeit neutral mit rückbleibendem Chlorgeruch. Das Ammoniak bedingt demnach eine Waſſerzerſetzung, es bildet ſich durch den Waſſerſtoff Ammonium, welches ſich mit dem Chlor zu Salmiak vereinigt, der Sauerſtoff hingegen mit einem Theile Chlor zu Chlorſäure. Durch den zweiten Zuſatz von Ammoniakflüſſigkeit wird ſich die Chlorſäure mit dem Ammoniak verbinden.

Eine Miſchung von Decoct. Althaeae c. Aq. destill. parat. ℥jjj und 1 Unze Aq. oxymuriatica röthete das Lakmuspapier augenblicklich. Hier ſpielen die Ammoniakſalze des Alth.-Decocts dieſelbe Rolle und außer der Bildung der Chlorſäure werden auch die Pflanzenſäuren frei, woran das Am-

moniak gebunden war, daher die Flüſſigkeit ſauer reagiren muß. Von den Extracten enthält die meiſten Ammoniakſalze das Extract. Calami. Eine Auflöſung davon in Chlorwaſſer reagirt auf der Stelle ſo auffallend ſauer, daß ſich keinen Augenblick an dieſer Zerſetzung zweifeln läßt.

Das Chlorwaſſer iſt an einem dunklen Ort aufzubewahren. Es muß ſtark nach Chlor riechen und Pflanzenfarben, am beſten Indigoſolution ſchnell zerſtören. Geringe Spuren von Salzſ. wird es wohl immer enthalten, indem ſich durch Einfluß des Lichts etwas Salzſ. erzeugt, ſo daß dann die Silberauflöſ. darin eine ſchwache Trübung hervorbringen wird. Das Chlorwaſſer löſt auch mehrere Metalle, z. B. Gold ꝛc. auf, und beſitzt übrigens alle Eigenſchaften des gasförmigen Chlors. Das Chlor iſt übrigens auch als Gegengift gegen Blauſäure und als das einzige Mittel bei Erſtickungszufällen von Schwefelwaſſerſtoffgas empfohlen. Hunefeld hatte auch Gelegenheit, die ſchnelle und gute Wirkung des Aufenthalts in einer chlorhaltigen Atmoſphäre gegen die übeln Bruſtaffectionen wahrzunehmen, welche das Einathmen des Phosphorwaſſerſtoffgaſes hervorbringt, gegen welche Ammoniakgas mit atmoſphär. Luft gemengt und eingeathmet wenig genutzt hatte. Zur ſchnellen Bereitung des wäſſerigen Chlors im Großen iſt folgendes Verfahren ganz zweckmäßig gefunden worden: Man thut in eine, zu ⅔ mit Waſſer gefüllte, Tonne, die einer Drehung um ihre Axe fähig iſt, 25 Pfund feingepulvertes rothes Bleioxyd, 75 Pf. Kochſalz und 40 Pf. Schwefelſäure von 66° B. Man verſchließt die Tonne und dreht ſie ¼ Stunde lang um ſich ſelbſt. Darauf läßt man ſie in Ruhe und zieht die Fl. ab, welche nun mit Chlor geſchwängert iſt. Als Rückſtand bleibt ſchwefelſ. Blei gemengt mit einer kleinen Quantität braunen Bleioxyds. Tourtois (Ph. Centr. B. 1832. S. 347) fand das Verhältniß der Miſchung nicht vortheilhaft und ſubſtituirte dagegen folgendes: 300 Th. Mennige, 100 Th. Kochſalz, 160 Th. Schwefelſ., 5500 Th. Waſſer, wo das Reſultat ganz nach Wunſch ausfällt.

Scheele, der Entdecker des Chlors, betrachtete ſchon daſſelbe als einen einfachen Stoff, als entbrennſtoffte Salzſäure und nannte ihn daher auch dephlogiſticirte Salzſäure. Die gewöhnliche Salzſäure, glaubte er, ſey aus ihr und Brennſtoff (Waſſerſtoff) zuſammengeſetzt. Lavoiſier und Berthollet behaupteten, die dephlogiſticirte Salzſäure ſey eine Zuſammenſetzung aus gasförmiger Salzſäure und Sauerſtoff; ſie ertheilten ihr daher den Namen oxydirte oder überſaure Salzſäure. Davy ſtellte zahlreiche Verſuche an, um den Sauerſtoff in dieſer Subſtanz zu entdecken; allein keine ihrer Zuſammenſetzungen lieferte dieſen Beſtandtheil. So lange daher die Zerlegung des Chlors nicht geglückt iſt, muß es als eine elementare Subſtanz betrachtet werden.

Das Chlor verbindet ſich mit den meiſten einfachen, ſowohl nicht metalliſchen, als metalliſchen Stoffen, und viele dieſer Verbindungen ſind in den Arzneiſchatz aufgenommen worden.

Mit dem Sauerſtoff verbindet ſich das Chlor ſchwierig und nie unmittelbar, ſondern durch Zerſetzung chlor- und ſauerſtoffhaltiger Verbindungen

im ſogenannten Entſtehungszuſtande. Man kennt 4 Oxydationsſtufen des Chlors, nehmlich 1 Oxyd und 3 Säuren.

1.) Chloroxyd (Euchlorine) von Davy entdeckt. Es wird erhalten, wenn man chlorſaures Kali mit überſchüſſiger verdünnter Salzſäure in einem pneumatiſchen Apparate vorſichtig erhitzt. Das Gas iſt über Queckſilber aufzufangen und durch vorſichtiges Schütteln damit von beigemengtem Chlorgas zu befreien. Die Salzſäure, welche aus dem chlorſauren Kali die Chlorſäure austreibt, wird zum Theil durch dieſelbe zerlegt; ihr Waſſerſtoff tritt an einen Theil Sauerſtoff der Chlorſäure, bildet Waſſer, und die partiell desoxydirte Chlorſäure entweicht als Chloroxyd in Verbindung mit Chlor. Ein anderer Antheil Salzſäure wird durch den Sauerſtoff des Kali des chlorſauren Salzes zu Chlor reduzirt, welches ſich dann mit dem Kalium zu Chlorkalium verbindet, das im Rückſtande bleibt. Das Chloroxyd beſitzt eine gelbgrüne Farbe, riecht vom Chlor verſchieden, mehr dem verbrannten Zucker ähnlich, aber unangenehm ſtechend, zerſtört die Pflanzenfarben, hat ein ſpec. Gew. von 2,40, wird vom Waſſer verſchluckt und gibt damit eine gelbe, ſcharf und ſäuerlich ſchmeckende Flüſſigkeit. Es iſt mit großer Vorſicht zu handhaben, da es ſchon durch die Wärme der Hand zerſetzt wird und mit großer Heftigkeit und unter Entwicklung von Licht explodirt. Soubeiran (Journ. d. Ph. 1832 Janv. 16) hat die Exiſtenz dieſer Verbindung in Zweifel gezogen und glaubt nach ſeinen Verſuchen ſchließen zu dürfen, daß das Chloroxyd blos ein Gemenge von Chlorgas und chloriger Säure ſey, was jedoch durch die Entdeckung der unterchlorigen Säure durch Balard wieder zweifelhaft gemacht wird. Das Chloroxyd beſteht aus 1 At. Sauerſt. und 2 At. Chlor.

Balard (Journ. d. Pharm. XII 661) ſtellte Verſuche über die bleichende Verbindung im Chlorkalk an, die ihn zu dem Reſultate führten, daß dieß eine aus 2 At. Chlor und 1 At. Sauerſtoff zuſammengeſetzte Säure ſey, die er unterchlorige Säure nennt, und die alſo vollkommen die Zuſammenſetzung von Euchlorin hat. Sie wird auf folgende Weiſe dargeſtellt: Man leitet Chlorgas in eine große Flaſche, ſo daß ſie ganz angefüllt wird, und bringt dann einen kleinen Überſchuß eines fein zuſammengeriebenen Gemenges von rothem Queckſilberoxyd mit dem 12fachen Gewicht Waſſers hinein. Das Gas wird ſogleich mit großer Heftigkeit abſorbirt. Die Produkte ſind unlösliches baſiſches Queckſilberchlorid und unterchlorige Säure, welche letztere ſich auf Koſten des Sauerſtoffs vom Queckſilberoxyd gebildet hat, und in der vom Queckſilberſalz abfiltrirten Flüſſigkeit aufgelöſt enthalten iſt. Durch Deſtillation erhält man ſie rein, auch concentrirter, wenn man das zuerſt übergehende allein auffängt; die Deſtillation muß aber im Waſſerbade geſchehen, wenn nicht die Säure zerſetzt werden ſoll. Die unterchlorige Säure beſitzt einen eignen ſtarken Geruch, der von dem des Chlors und Chloroxyds beſtimmt verſchieden, jedoch dem erſteren ähnlicher, als dem letztern iſt. Ihr Geſchmack iſt ſehr ſtark, aber nicht ſauer, ſie färbt die Haut braunroth, bleicht Pflanzenfarben, erhält ſich im Dunkeln und bei gewöhnlicher Lufttemperatur, zerſetzt ſich aber im Licht und durch Wärme in Chlorgas und Chlorſäure. Die

möglichſt concentrirte Säure kann nur unter Eis einige Tage aufbewahrt werden. Sie wirkt auf viele Stoffe oxydirend; bei ihrer Einwirkung auf die organiſchen Subſtanzen findet im Allgemeinen Chlor- und Kohlenſäureentwicklung ſtatt. Die Säure kann auch gasförmig dargeſtellt werden, wenn man die flüſſige S. über Queckſilber in eine kleine Glasglocke ſteigen läßt, und dann ein gleiches Volumen ſalpeterſaurer Kalkerde hinzufügt, die ſogleich das Waſſer aufnimmt und die Säure unter Aufbrauſen austreibt. Dieſes Gas iſt gelb, etwas dunkler als Chlor, wird vom W. abſorbirt, auch vom Queckſilber, jedoch langſamer, welches ſich damit in Oxydul und Chlorür verwandelt. Durch eine wenig erhöhte Temperatur detonirt es mit lebhafter Exploſion, indem ſich ſein Volumen von 1 zu 1½ vergrößert, und läßt man dann das Chlor von kauſtiſchem Kali abſorbiren, ſo bleibt ½ Volumen Sauerſtoffgas übrig. Mit den Alkalien und alkaliſchen Erden läßt ſich die unterchlorige Säure zu Salzen verbinden, wobei jedoch Erwärmung zu vermeiden iſt, indem ſonſt chlorſaures Salz und Chlorür entſtehen. Dieſe Salze zeigen die vollkommenſte Übereinſtimmung mit den bleichenden Chlorverbindungen (ſ. unten Chlorkalk). Mit den Metalloxyden bildet dieſe Säure nur ſchwierig Verbindungen; ſie ſetzen ſich ſogleich um. Sie treibt die Kohlenſäure aus, und wird ſelbſt von dieſer ausgetrieben.

2.) Chlorige Säure (vom Grafen Stadion Chloroxyd genannt) wird dargeſtellt, wenn man geſchmolzenes chlorſ. Kali in ganzen Stücken ſehr behutſam, nicht über + 40—50° mit überſchüſſiger Vitriolſäure, am beſten in einem mit Alkohol verſetzten Waſſerbad, erwärmt und das Gas über Queckſilber auffängt. Die Schwefelſ. verbindet ſich mit der Hälfte Kali des chlorſauren Kali, und bildet damit doppelt ſchwefelſ. Kali; die in Freiheit geſetzte Chlorſäure zerfällt in chlorige Säure und oxydirte Chlorſäure, indem die eine Hälfte Chlorſ. der andern Hälfte ſo viel Sauerſtoff abtritt, daß jene zu chloriger S., dieſe dagegen in oxydirte Chlorſ. verwandelt wird, welche letztere mit dem andern Antheil Kali verbunden bleibt. Das chlorigſ. Gas iſt ein tief orangegelbes, coërcibles Gas (indem es ſich durch Druck und Erkältung in eine dunkelgelbe, tropfbare Flüſſigkeit umwandelt) riecht weniger unangenehm, als das Chloroxyd, einigermaßen gewürzhaft, hat ein ſpec. Gew. von 2,7, röthet Lakmus nicht, bleicht aber daſſelbe und zerſtört alle organiſche Farben; im Sonnenlichte zerfällt es allmählig in Sauerſtoffgas und Chlorgas, bei + 70 + 75 R. explodirt es auſſerordentlich heftig mit Feuererſcheinung, indem ſich ſeine Beſtandtheile plötzlich trennen. Das Waſſer abſorbirt ſein 7faches Volumen von dieſem Gas und bildet damit eine hochgelbe Flüſſigkeit. Es beſteht aus 2 At. Chlor und 3 At. Sauerſtoff.

3.) Chlorſäure (Acidum chloricum). Dieſe Säure bildet ſich beim Zuſammentreffen von Chlor mit concentrirten alkaliſchen Löſungen in Waſſer, beſonders bei etwas erhöhter Temper. (ſ. Kali chloricum). Die Chlorſäure kann nur mit Waſſer verbunden dargeſtellt werden, wenn man eine Auflöſung des chlorſauren Baryts mit verdünnter Schwefelſ. zerlegt und die von dem gefällten Schwerſpath abfiltrirte Flüſſigkeit bei ſehr gelinder Wärme bis

zu einem ſpec. Gew. von 1,3 verdunſtet. Eine andere Darſtellungsmethode der Chlorſäure iſt dieſe, daß man eine concentr. heiße Auflöſung von chlorſ. Kali mit überſchüſſiger Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure zerlegt, die ſaure Flüſſigkeit mit fein zertheilter Kieſelerde vermengt, bei ſehr gelinder Temper. oder durch Verdunſten im leeren Raume, worin ſich conc. Schwefelſ. und etwas Ätzkali (zur Abſorption des Fluorkieſelgaſes) befindet, bis zur Syrupsconſiſtenz concentrirt und die erhaltene Säure von der überſchüſſigen Kieſelerde abgießt.

Die Chlorſäure iſt farblos, ſchmeckt ſcharf ſauer, riecht nur ſchwach der chlorigen Säure entfernt ähnlich, röthet Lakmus, daſſelbe dann ſpäter ſo wie überhaupt die Pflanzenfarben bleichend, und läßt ſich nur unter theilweiſer Zerſetzung deſtilliren. Vom Licht erleidet ſie keine Veränderung, wird aber durch die meiſten Waſſerſtoffverbindungen und andere brennbare Körper desoxydirt. Vermiſcht man die Säure mit wenig Alkohol, ſo erfolgt Erhitzung, die bis zur Entzündung gehen kann und es wird Eſſigſäure gebildet. Die Salze, welche ſie mit den Baſen darſtellt, ſind ſämmtlich in Waſſer löslich, werden in der Hitze in Sauerſtoffgas und Chlormetalle zerlegt und verpuffen, mit brennbaren Körpern erhitzt, mit äußerſter Heftigkeit, oft auch ſchon durch Reiben und Schlagen. Sie wirken nicht auf organiſche Farben, ſchlagen auch kein Metallſalz nieder. Die Chlorſäure beſteht aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerſtoff.

4.) Oxydirte Chlorſäure. Überſaure Chlorſäure (Acidum hyperchloricum). Dieſe Säure ſcheidet man aus dem überchlorſauren Kali ab, welches in dem Rückſtand von der Bereitung der chlorigen Säure enthalten iſt. Man erhält dieſes Salz durch Waſchen des Rückſtandes mit kaltem Waſſer, welches das ſaure ſchwefelſ. Kali auflöſt und das oxydirt chlorſ. Kali zurückläßt. Das letztere wird mit ſeinem gleichen Gewicht Schwefelſäure, welche vorher mit der Hälfte Waſſer verdünnt wurde, bei gelinder Wärme deſtillirt, wo das Deſtillat die oxydirte Chlorſäure darſtellt. Nach Serullas erhält man durch gelindes Erhitzen des chlorſauren Kalis auf eine leichte Weiſe überchlorſaures Kali, welches ſodann auf obige Weiſe durch Schwefelſ. oder durch Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure, ähnlich der Chlorſ., zerlegt werden kann. Auch bei Deſtillation der Chlorſäure entſteht oxydirte Chlorſäure.

Die oxydirte Chlorſäure läßt ſich durch Concentration bis zu einer Eigenſchwere von 1,65 bringen, wo ſie dann eine geruchloſe, ſchwach rauchende, waſſerklare Flüſſigkeit darſtellt, die einen angenehm ſauren Geſchmack beſitzt, Lakmus röthet, aber nicht bleicht und ſehr begierig Waſſer anzieht. Wird ſie mit ihrem 4—5fachen Vol. conc. Schwefelſ. in einem Deſtillirapparate vorſichtig erhitzt, ſo bildet ſie eine weiße, kryſtalliniſche, mit 4ſeitigen Säulen gemengte Maſſe, welche an der Luft ſtark raucht und zerfließt und in tropfbarem Waſſer ein Ziſchen verurſacht. Sie läßt ſich unverändert deſtilliren und wird weder durch Licht noch durch Salzſäure oder Hydrothionſäure zerlegt. Durch organiſche Subſtanzen wird ſie aber leicht desoxydirt, beſonders bei erhöhter Temperatur (Papier in den Dampf der kochenden Säure ge-

bracht, entzündet ſich ſogleich). Ihre Verwandtſchaft zu den Baſen iſt bedeutend ſtark; von ihren Salzen iſt das Kali- und Ammoniakſalz ſchwerauflöslich, die andern aber leichtauflöslich in Waſſer. Mit verbrennlichen Subſtanzen verpuffen die oxydirt chlorſauren Salze nur ſchwach, und durch ſchwefelſ. Salzſäure werden ſie bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Da das Natrum mit dieſer Säure ein leichtauflösliches Salz bildet, während das oxychlorſaure Kali ſchwer löslich iſt, ſo kann ſie zur Ausmittlung und Scheidung dieſer beiden Alkalien verwendet werden.

Kali chloricum. Chloras kalicus. (Kali muriaticum oxygenatum.) Chlorſaures Kali. Oxydirt ſalzſaures Kali.

Zur Darſtellung des chlorſauren Kalis läßt man Chlorgas entweder in Ätzkalilauge oder in eine kohlenſaure Kaliauflöſung ſo lange einſtrömen, als daſſelbe abſorbirt wird. Im Kleinen und in der kürzeſten Zeit läßt ſich dieſes Salz nach Döbereiner (Handbuch der pharmac. Chemie. S. 346) darſtellen, wenn man 2 Unzen Ätzkali in 4 Unzen Waſſer auflöſt und in die Auflöſung ſo lange Chlorgas leitet, als ſolches davon verſchluckt wird. Man ſtelle dann das Glas, welches die Flüſſigkeit enthält, 1 ½ Stunde lang in kaltes Waſſer, damit alles gebildete chlorſaure Kali herauskryſtalliſire, trenne dann das ausgeſchiedene Salz von der überſtehenden Lauge und reinige es durch nochmaliges Umkryſtalliſiren. Füllt man eine Flaſche, welche 9 Pfund Waſſer faßt, auf die oben bei Chlor angegebene Art ganz mit Chlorgas an, gießt dann in dieſelbe eine Auflöſung von 6 Quentchen Ätzkali in 3 Loth Waſſer und ſchüttelt ſie ſo lange, bis bei wiederholtem Öffnen der bloß mit der Hand verſchloſſenen Flaſche keine Luft mehr eindringt, ſo wird nach wenigen Minuten alles Gas abſorbirt und das Kali ganz in Chlorkalium und chlorſaures Kali verwandelt ſeyn, welche beide Salze dann durch Auflöſen in Waſſer und Kryſtalliſiren von einander zu trennen ſind. Das gewöhnlichſte Verfahren, das chlorſaure Kali zu bereiten, beſteht aber darin 70 bis 75 Theile gereinigte Pottaſche (kohlenſaures Kali) in 175 Theilen Waſſer aufzulöſen, und in die Auflöſung das aus 60 Th. Kochſalz, 40—50 Th. gepulvertem Braunſtein, 96—98 Th. Vitriolöl und 48—50 Th. Waſſer ſich entwickelnde Gas zu leiten. Man gießt die Pottaſchenauflöſung in eine hohe geräumige Glasflaſche, ſo daß die Flüſſigkeit darin eine hohe Säule bildet, aber dennoch über dieſer ein Raum bleibt, der noch etwas größer iſt, als derjenige, welchen die Flüſſigkeit einnimmt. Zur Entbindung des Chlors dient die oben angegebene Vorrichtung, wo man mittelſt einer mit dem Entwicklungsgefäß luftdicht verbundenen gebogenen Glasröhre, deren äußeres Ende faſt bis auf den Boden der Flaſche reicht, das Gas in die Vorlage leitet. Die Chlorentwicklung darf nicht zu raſch erfolgen und muß nur durch gelindes Erwärmen befördert werden. Die Kalilauge nimmt bald eine gelbliche Farbe an, und

wenn ſie eine gewiſſe Menge Chlor aufgenommen hat, ſetzt ſich ein kryſtalliniſches Salz ab; ſpäter entſteht ein Aufbrauſen von ſich entwickelnder Kohlenſäure, welches auch nach beendigter Arbeit, obgleich ſchwächer, noch einige Zeit fortdauert. Fängt die Chlorgasentwicklung an ſchwächer zu werden, ſo iſt die Hitze allmählig zu verſtärken und, ſo wie ſie ganz aufhört, die Vorlage ſchnell abzunehmen, oder wenigſtens die Mündung der Röhre ſchnell über die Oberfläche der Flüſſigkeit zu ziehen, damit nicht letztere in das Entbindungsgefäß zurückgedrängt werde. Jetzt ſtelle man die Vorlage, nachdem man den Inhalt derſelben gut umgeſchüttelt hat, leicht bedeckt mehrere Tage oder ſo lange an einen kühlen Ort, bis ſich kein kohlenſ. Gas mehr daraus entbindet, während welcher Zeit ſich das chlorſ. Kali größtentheils ausſcheiden wird. Hat man im Winter die Bereitung deſſelben unternommen, ſo ſcheidet ſchon ein großer Theil des Salzes während der Arbeit aus. Die von den ausgeſchiedenen Kryſtallen abgegoſſene Lauge, die viel Chlorkalium und nur noch wenig chlorſaures Kali enthält, läßt letzteres beim freiwilligen Verdunſten oder gelinden Abdampfen in Kryſtallen fallen, und die davon getrennte Flüſſigkeit gibt dann, wenn das etwa noch darin befindliche kohlenſaure Kali mit Salzſäure völlig geſättigt worden, durchs Verdampfen bis zur Trockne Chlorkalium (ſalzſaures Kali). Das ſämmtliche gewonnene chlorſaure Kali iſt mit etwas kaltem deſt. Waſſer abzuwaſchen und in trockner Luft zu trocknen. Um es aber völlig rein zu erhalten, muß es nochmals in 6 Theilen ſiedendem Waſſer aufgelöſt und wieder kryſtalliſirt werden. Das Trocknen des Salzes geſchieht am beſten zwiſchen Löſchpapier in warmer Luft, entfernt von aller Hitze; es iſt auch an einem kühlen und dunkeln Ort aufzubewahren. Sollte ſich während des Entwickelns des chlorſauren Gaſes chlorſaures Kali in der Röhre anſetzen, ſo iſt ſolches von Zeit zu Zeit mit einem ſpitzigen Hölzchen zu durchbohren und herauszunehmen, damit nicht ein Zerſpringen des Apparats erfolgt.

Wenn Chlorgas in die kohlenſaure Kaliauflöſung ſtrömt, ſo zerfällt das kohlenſaure Kali in zwei gleiche Theile, von denen der eine alle Kohlenſäure aufnimmt und in doppelt kohlenſaures Kali übergeht, welches ſeiner Schwerlöslichkeit wegen zum Theil kryſtalliſirt, während der andere, der jetzt ſeine Kohlenſäure verloren hat, mit dem Chlor in Reaktion tritt. Das Chlor nimmt Sauerſtoff aus dem Kali auf und verwandelt ſich in unterchlorige Säure, die mit dem unzerſetzt gebliebenen Kali unterchlorigſaures Kali bildet, während der in Kalium reduzirte Antheil des Kali von einem andern Antheil Chlor zu Chlorkalium aufgenommen wird. Von dem unterchlorigſauren Kali erhält die Flüſſigkeit das Vermögen die Pflanzenfarben zu zerſtören und ſchnell alle Pflanzentheile zu bleichen. Bei ferner einſtrömendem Chlorgas geht letztere Eigenſchaft verloren, indem jetzt ein Theil des Chlors und auch die ſchon gebildete Unterchlorigſäure ſo viel Sauerſtoff aus dem Kali aufnehmen, daß Chlorſäure entſteht, ſo daß die Flüſſigkeit zuletzt bloß chlorſaures Kali und Chlorkalium enthält. Zugleich wird jetzt auch das doppelt kohlenſaure Kali in dieſe beiden Verbindungen übergeführt. Das Verhältniß der beiden gebildeten Salze iſt $\frac{5}{6}$ Chlorkalium und $\frac{1}{6}$ chlorſaures Kali, die aus

6 Atomen Kali und 6 At. Chlor entſtanden ſind. Da das chlorſaure Kali in kaltem Waſſer wenig, das Chlorkalium aber ſehr leicht auflöslich iſt, und das vorhandene Waſſer hinreicht, das letztere in der Auflöſung zu erhalten, ſo wird ſchon gleich ohne alles Abdampfen das chlorſaure Kali beinahe völlig ausgeſchieden, und nur wenig durch Chlorkalium verunreinigt ſeyn. Strömt das Chlor in eine ſehr verdünnte Auflöſung von Kali, ſo oxydirt ſich das Chlor auf Koſten des Sauerſtoffs des Kalis nur zur unterchlorigen Säure und die Flüſſigkeit enthält nur unterchlorigſaures Kali (Chlorkali) nebſt Chlorkalium aufgelöſt.

Liebig (Geig. Mag. XXXV. S. 233) hat ein wohlfeileres Verfahren zur Bereitung des chlorſauren Kalis angegeben, welches ſich darauf gründet, daß, wenn man Chlorkalk (unterchlorigſauren Kalk) ſo lange erhitzt, bis er aufhört, Pflanzenfarben zu bleichen, ſich derſelbe in chlorſauren Kalk und Chlorcalcium verwandelt hat. Man löſt dieſes Gemenge in heißem Waſſer auf, concentrirt die Auflöſung durch Abdampfen, ſetzt Chlorkalium hinzu und läßt erkalten. Nach dem Erkalten erhält man eine Menge Kryſtalle von chlorſaurem Kali, die ſich in Säulen und Nadeln darſtellen, die aber durch nochmaliges Umkryſtalliſiren die gewöhnliche Form annehmen. Die Mutterlauge ſetzt nach mehreren Tagen noch mehr chlorſaures Kali ab. Von 12 Unzen unterchlorigſaurem Kalk, der ſo ſchlecht war, daß davon 8 Unzen in Waſſer ungelöſt blieben, wurde 1 Unze chlorſaures Kali erhalten. Vee (Journ. d. Ph. XIX. 270) hat gleichfalls eine wohlfeile Bereitungsmethode des chlorſ. Kali angegeben. Man bereitet unterchlorigſauren Kalk durch Einleitung von Chlorgas in Kalkmilch, und löſt in der erhaltenen Auflöſung bei Siedhitze Chlorkalium auf, dampft ab und läßt kryſtalliſiren. Das chlorſaure Kali kann ſich wegen ſeiner Schwerlöslichkeit leicht in Flüſſigkeiten bilden, worin die Elemente deſſelben in anderm Verbindungszuſtande zuſammenkommen. Wenn daher 6 At. unterchlorigſaurer Kalk und 1 At. Chlorkalium bei gehöriger Concentration und gehöriger Temperatur zuſammenkommen, ſo läßt ſich vermuthen, daß die 6 At. Sauerſtoff des Chlorkalks an das eine Atom Chlorkalium treten, um damit chlorſaures Kali zu bilden, während dadurch der Chlorkalk (unterchlorigſaurer Kalk) in Chlorcalcium verwandelt zurückbleiben wird.

Das chlorſaure Kali kryſtalliſirt in weißen, perlmutterartigen Blättchen oder in 4 oder 6ſeitigen geſchobenen Tafeln von 1,989 ſp. G. Es iſt luftbeſtändig, hat einen kühlenden, herben, unangenehmen Geſchmack, welcher dem Salpeter einigermaßen ähnlich iſt. 100 Th. Waſſer löſen bei 0 3 ½ und bei 80 (dem Kochpunkt der geſättigten Auflöſung) 60. Th. dieſes Salzes auf. Wird es in einem Mörſer ſtark gerieben oder geſtoßen, ſo praſſelt es, leuchtet und ſprüht Funken. Es ſchmilzt in der Hitze leicht, entwickelt Sauerſtoffgas, und die Zerſetzung des Salzes geht ſo lange leicht vor ſich, bis es 5 At. Sauerſtoff von den 6 At., die es geben kann, entbunden hat. Alsdann verdickt es ſich und iſt nun in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorſau=

rem Kali verwandelt. Zur vollſtändigen Zerſetzung iſt eine höhere, bis zur Glühhitze gehende Temperatur erforderlich. Vermengt man das chlorſaure Kali vor dem Erhitzen mit ſeinem gleichen Gewicht gepulverten Braunſtein, ſo erfolgt die gänzliche Zerſetzung des Salzes in Sauerſtoffgas und Chlorkalium ſchon bei geringer Hitze, die noch nicht bis zum Glühen geht. Das Manganoxyd wird dabei nicht verändert. Sand thut nicht dieſelbe Wirkung. Das chlorſaure Kali verpufft auf glühender Kohle heftiger, als der Salpeter, und fulminirt mit verbrennlichen Körpern äußerſt leicht, oft durch bloßes Reiben und Schlagen. Werden nur 2 Gran deſſelben mit 1 Gran Schwefel auf Papier vermiſcht und in ſtarkes Papier zu einem Päckchen feſt eingewickelt, dieſes auf einen Ambos gelegt, und mit einem Hammer ſtark aufgeſchlagen, ſo erfolgt eine Verpuffung mit Knall, Flamme und Rauch. Es iſt gefährlich, ein Gemenge zu machen, und es darf auch nicht unvorſichtig aufbewahrt werden, weil es zuweilen ſich ohne bemerkbare äußere Urſache entzündet hat. Mit Kohle explodirt es, jedoch erſt in größeren Maſſen, in kleinen muß es angezündet werden. Miſcht man das Salz aber mit Schwefel und Kohle, ſo erfolgt die Detonation noch lebhafter und ſchneller, als mit Schwefel allein, auch iſt das Licht, welches ſie begleitet, glänzender. Mit Phosphor iſt die Verpuffung, wenn auch nur geringe Mengen des Gemengs in Papier gewickelt auf den Ambos mit dem Hammer geſchlagen werden, ſo heftig, daß durch den dabei herumgeworfenen Phosphor der größte Nachtheil entſtehen kann. Die meiſten Metalle, Zinnober, Schwefelkalium, ſo wie ſehr viele vegetabiliſche Subſtanzen, z. B. Zucker, Harze ꝛc., detoniren gleichfalls mit dem chlorſauren Kali, erfordern aber meiſtens einen ſtarken Schlag mit einem erwärmten Hammer. Wirft man wenige Grane eines Gemenges aus chlorſaurem Kali mit Schwefel, oder Kohle, Zucker, Zinnober, oder Metallen in eine Schale, worin ſich Vitriolöl befindet, ſo entſteht eine glänzende Flamme, ohne Detonation. Auf die Entzündlichkeit eines Gemengs aus chlorſ. Kali und Schwefel hat man die Verfertigung von Feuerzeugen gegründet. Sie beſtehen aus kleinen Stäbchen (in Geſtalt der gewöhnlichen Schwefelhölzchen), die an ihrem Ende eine Miſchung aus chlorſaurem Kali und Schwefel oder Goldſchwefel enthalten, und einem Gläschen mit Schwefelſäure. So wie man die Enden jener Stäbchen in die Säure taucht, erfolgt ſogleich Entzündung. Der Schwefel läßt ſich aber blos angefeuchtet ohne Gefahr mit dem chlorſ. Kali vermengen. Die mit Knallqueckſilber verfertigten Frictionsfeuerzeuge, indem man die Hölzchen ſchnell zwiſchen eine zuſammengefaltete Karte hindurch zieht, die mit einer Schicht Schmirgel oder Blutſtein überzogen iſt, laſſen ſich dadurch erſetzen, daß man nachſtehende Maſſe zur Verfertigung der Zündhölzchen anwendet: Man nehme 2 Drachmen chlorſaures Kali, 2 Scrupel Schwefelantimon, ½ Drachme Thierleim und ſo viel Waſſer, als nöthig iſt, um einen dünnen Brei zu bilden. Das aufs feinſte pulveriſirte Schwefelantimon wird mit dem Waſſer, worin zuvor der Leim gelöſt iſt, angerieben, das chlorſaure Kali zugefügt und nun ganz gleichförmig verrieben. In die erhaltene Maſſe werden nun die Hölzchen getaucht,

ſo daß ſie nur 3—4 Linien tief damit überzogen werden. Das Sandpapier (durch deſſen Falte die Hölzchen durchgezogen werden) enthält geſtoßenes Glas, welches mit Leim auf der Oberfläche befeſtigt iſt. Zündpapier, das ſich beim Zerreißen entzündet, wird erhalten, wenn man Pulver von chlorſaurem Kali zwiſchen mit Bimsſtein oder Glaspulver rauh gemachtes Papier einklebt. Wird das kryſtalliſirte Salz mit Vitriolöl übergoſſen, ſo nimmt es eine braunrothe Farbe an, gibt in demſelben Augenblick praſſelnd tiefgelbes chlorigſaures Gas aus, verpufft unmittelbar darauf mit ſo großer Heftigkeit, daß das Gefäß zerſchmettert und das ganze Gemeng umhergeſchleudert wird. Durch vorſichtige Behandlung des geſchmolzenen chlorſ. Kalis mit Vitriolſ. kann die gasförmige chlorige S. erhalten werden. Salzſäure entwickelt aus dem Salz Chloroxyd. Gießt man concentrirte Salpeterſäure auf chlorſaures Kali, ſo ſpritzt es umher ohne Exploſion und Flamme. Das chlorſaure Kali wurde auch zu dem ſogenannten Percuſſions- oder Zündpulver angewendet, da es aber die Gewehre ſtark angreift, ſo iſt jetzt an deſſen Stelle das Knallqueckſilber geſetzt worden. Das chlorſaure Kali beſteht aus 38,5 Kali und 61,5 Chlorſäure und iſt zuſammengeſetzt aus 1 At. Kali und 1 At. Chlorſäure.

Ein reines chlorſ. Kali darf, in deſt. Waſſer aufgelöſt, durch Silberauflöſung nicht getrübt werden, ſonſt iſt es mit Chlorkalium verunreinigt; beim ſtarken Glühen muß es bloß neutrales Chlorkalium hinterlaſſen; reagirt der Rückſtand alkaliſch, ſo enthielt das Salz Salpeter. Sehr oft enthält es auch ein wenig Braunſteinoxyd und gibt dann beim Glühen mit chemiſch reinem Ätzkali eine grüne Maſſe.

Das chlorſaure Natrum (Natrum chloricum) wird wie das chlorſaure Kali bereitet; die Bereitung iſt jedoch ſchwieriger, da das chlorſaure Natrum faſt in gleichem Grade in Waſſer auflöslich iſt, wie das mit entſtehende Chlornatrium. Durch abſoluten Alkohol, in welchem ſich das chlorſaure Natrum vorzugsweiſe auflöſt, läßt ſich die Trennung noch am beſten bewerkſtelligen. Das chlorſaure Natrum kryſtalliſirt in 4ſeitigen Tafeln, ſchmeckt friſch und wenig ſtechend, dem Kochſalz ſehr ähnlich, wird an der Luft etwas feucht und löſt ſich in 3 Th. kalten Waſſers auf. In der Hitze ſchmilzt es und entwickelt Sauerſtoffgas und Chlorgas; der Rückſtand iſt nach Vauquelin deutlich alkaliſch. Es beſteht aus gleichen At. Säure und Natrum.

Chlorſaurer Baryt entſteht beim Hindurchleiten durch in Waſſer gelöſten und vertheilten Baryt. Aus der Flüſſigkeit kryſtalliſirt zuerſt das Chlorbaryum größtentheils heraus und der Reſt iſt dann durch phosphorſaures Silberoxyd auszufällen, ſo daß die Flüſſigkeit weder durch Salzſäure noch durch Silberſalpeterlöſung getrübt wird. Aus der filtrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirt dann beim Verdunſten der chlorſaure Baryt in 4ſeitigen Säulen mit bald gerader, bald ſchiefer Endfläche. Er löſt ſich in 4 Theilen kalten Waſſers auf, nicht aber im Alkohol.

Das Chlor verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff unmittelbar, jedoch nur in einem einzigen Verhältniſſe, damit die Chlorwaſſerſtoffſäure (Salzſäure)

bildend, die wir ſchon oben bei den Säuren abgehandelt haben. Gleiche Volumina Waſſerſtoffgas und Chlor vereinigen ſich, dem Sonnenlichte ausgeſetzt, augenblicklich unter Feuerentwicklung und Verpuffung zu ſalzſaurem Gas [nach Suckow (Poggend. Annal. XXXII. 391) erfordert jedoch das Gemenge zur Entzündung ein ſehr ſtarkes Sonnenlicht], ſchwächer wirkendes Licht, wie Tageslicht, bewirkt langſame Vereinigung; im Dunkeln bleiben beide Gaſe unverändert. Wenn aber in dieſem Gemenge das Chlor vorwaltet, d. h. wenn daſſelbe gegen 2 Waſſerſtoff, 3 Chlor enthält, ſo erfolgt die Entzündung ſchon durch das gewöhnliche Tageslicht.

Mit dem Stickſtoff geht das Chlor nicht direct in Verbindung, ſondern nur dann, wenn ſich beide im Entſtehungs-Momente treffen. Kommt Chlorgas im Überſchuß mit einem Ammoniakſalz, z. B. einer Salmiakauflöſung in Berührung, ſo entſteht Salzſäure und gleichzeitig eine pommeranzengelbe, ölartige Verbindung, die in Waſſer unauflöslich iſt und darin zu Boden ſinkt. Sie iſt aus 1 At. Stickſtoff und 3 At. Chlor zuſammengeſetzt und hat den Namen Höllenöl erhalten. Dieſes Öl zerſetzt ſich durch Erwärmung, Berührung oder unter anderweitigen unbedeutenden Umſtänden mit einer ſo furchtbaren Explosion in Stickgas und Chlorgas, daß es höchſt gefährlich bleibt, damit Verſuche anzuſtellen.

Eine aus Chlor und ſalpetriger Säure beſtehende Flüſſigkeit, die den Namen Königswaſſer, Goldſcheidewaſſer (Aqua regias. Acidum nitrico-muriaticum) führt, wird erhalten, wenn man 2 Theile ſtarke Salzſäure und 1 Th. Salpeterſäure zuſammen miſcht. Die Salzſäure wird durch die Salpeterſäure zerlegt, ihr Waſſerſtoff tritt mit einem Theil Sauerſtoff der Salpeterſäure zu Waſſer zuſammen; es entſteht Chlor und ſalpetrige Säure, welche das Königswaſſer ausmachen. Die Farbe deſſelben iſt gelb, indem ſowohl das Chlor als die ſalpetrige Säure eine gelbe Farbe beſitzen; der Geruch iſt nach Chlor und ſalpetriger Säure zugleich. Die Zerſetzung geht jedoch nicht weiter, als bis die Flüſſigkeit mit Chlor geſättigt iſt, und es entweicht kein Chlorgas, wenn die Flüſſigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zerſetzung ſo lange fort geht, bis eine der Säuren zerſetzt iſt. Das Königswaſſer beſitzt vermöge ſeines Chlorgehalts die Eigenſchaft, das Gold, ſo wie auch andere Metalle aufzulöſen und hier dauert die Auflöſung des Metalls und die Zerſetzung der Säuren ſo lange fort, bis entweder alles Metall in Chlormetall, oder eine der Säuren zerſetzt iſt. Der Fortgang der Operation beruht nun darauf, daß ſich die Flüſſigkeit nie mit freiem Chlor ſättigen kann, weil dieſes von dem Metalle weggenommen wird. Man kann auch Königswaſſer bereiten, wenn in 4 Theilen Salpeterſäure 1 bis 2 Theile Salmiak oder Kochſalz aufgelöſt werden; ein ſolches Präparat iſt aber nur zu einigen techniſchen Zwecken anwendbar.

Chlor und Kohlenſtoff verbinden ſich auf directem Wege nicht mit einander, ſelbſt in der Glühhitze hat das Chlor keine Wirkung auf die Kohle, außer ſo fern ein geringer Gehalt an Waſſerſtoff der letztern anfangs etwas

Salzſäure erzeugt. Auf indirectem Wege laſſen ſich jedoch 3 Verbindungen aus Kohlenſtoff und Chlor darſtellen, eine feſte und zwei flüßige.

Chlorgas und ölbildendes Gas verbinden ſich zu einer eigenthümlichen ölartigen Flüſſigkeit (ſ. Naphtha salis). Chlorgas und Kohlenoxydgas vereinigen ſich zu der ſchon S. 75 erwähnten Phosgenſäure. Das Chlor geht auch mit dem Schwefel, Phosphor, Bor, Brom, Jod und Kieſel eine Verbindung ein, von welchen Verbindungen jedoch keine als Arzneimittel aufgenommen worden iſt.

Mit den Metallen verbindet ſich dagegen das Chlor zu ſehr wichtigen Verbindungen, von denen viele in der Arzneikunde angewendet werden. Zu einigen Metallen hat das Chlor eine größere Verwandtſchaft, als ſelbſt der Sauerſtoff; denn viele Metalloxyde verlieren ihren Sauerſtoff und verwandeln ſich in Chlormetalle, wenn ſie erhitzt werden, und Chlorgas mit ihnen in Berührung kommt. Daß ſich mehrere Metalle in Chlorgas ſchon bei gewöhnlicher Temperatur entzünden, wurde bereits oben erwähnt. Das Chlor verbindet ſich eben ſo, wie der Sauerſtoff, Schwefel ꝛc. mit den Metallen in mehreren Verhältniſſen; diejenigen dieſer Verbindungen, welche das Chlor in der geringſten Menge enthalten, heißen Chlorüre, diejenigen, welche mit der größten Menge verbunden ſind, aber Chloride. Sie ſind theils feſt, theils flüſſig und die letztern ſind dabei ſehr flüchtig, Metallöle (Zinn, Arſen, Antimon); die feſten ſind ſchmelzbar und größtentheils in der Glühhitze flüchtig; die weichern von dieſen heißen Metallbuttern (Wismuth, Zink, Antimon), die feſtern Hornmetalle (Silber, Blei). Die Chlormetalle, welche durch die Hitze keine Zerſetzung erfahren, ſind faſt alle flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle. Mehrere Chlormetalle gehen mit einander Doppelverbindungen ein, ſogenannte Chlorſalze bildend. Viele Chlormetalle ſind in Waſſer auflöslich, auch in Salzſäure, und manche bilden mit der letztern ſalzſaure Chlormetalle. Das empfindlichſte Reagens auf Chlormetalle iſt das ſalpeterſaure Silberoxyd, welches in einer nicht zu ſehr verdünnten Chlormetalllöſung einen käſeartigen Niederſchlag erzeugt, aber ſelbſt noch $\frac{1}{1021000}$ Chlorſalz durch einen ſogleich erſcheinenden Schiller anzeigt. Etwas weniger empfindlich als Reagens auf Chlormetalle iſt das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul, das in dergleichen Auflöſungen ebenfalls einen weißen Präcipitat hervorbringt.

Daß Chlor in Berührung mit wäſſerigen Alkalien nicht allein chlorſaure Alkalien und Chloralkalimetalle erzeugt, ſondern auch unterchlorigſaure Salze entſtehen, wenn die alkaliſchen Auflöſungen ſehr verdünnt ſind, wurde ſchon bei Kali chloricum erwähnt. Letztere, die unterchlorigſauren Verbindungen ſind ſchon länger als Bleichverbindungen bekannt, auf die wir ſpäter wieder zurückkommen werden.

Nach der ältern Anſicht wurden die Chlormetalle als Verbindungen der Salzſäure mit den Oxyden, alſo als ſalzſaure Salze, angeſehen, bis Davy zeigte, daß in dieſen Salzen kein Sauerſtoff enthalten ſey, und ſie als aus Chlor und Metall zuſammengeſetzt betrachtet werden müſſen.

Kali muriaticum. Chloretum Kalii. Sal digestivum Sylvii. Salzſaures Kali. Chlorkalium. Digeſtivſalz.

Das Chlorkalium findet ſich, wiewohl nur in geringer Menge, in verſchiedenen Pflanzenſäften und in der Aſche der meiſten Pflanzen. Auch iſt es im Meerwaſſer in den Salzſolen und einigen Mineralwaſſern angetroffen worden. Bei vielen chemiſchen Arbeiten, z. B. bei Bereitung des chlorſauren Kalis, bei Zerlegung des Salmiaks durch kohlenſaures Kali, beim Seifenſieden ꝛc. wird es als Nebenprodukt gewonnen. Dieſes Salz entſteht, wenn Kalium in Chlorgas verbrennt, oder wenn man Kali mit Salzſäure ſättigt. Iſt es zum innerlichen Gebrauch beſtimmt, ſo muß man es auf letztere Weiſe bereiten, nehmlich reine verdünnte Salzſäure mit kohlenſaurem Kali ſättigen, die neutrale Lauge bis zum Kryſtalliſationspunkt verdunſten und der Kryſtalliſation überlaſſen. Das Chlorkalium wird in regelmäßigen Würfeln anſchießen, die man auf Fließpapier trocknet, und aus der abgegoſſenen Lauge wird beim Abdampfen derſelben noch mehr Salz gewonnen werden. Das im Handel vorkommende unreine Chlorkalium, welches immer mit kohlenſaurem oder ſchwefelſaurem Kali vermengt iſt, zuweilen auch Metalloxyde und extractivſtoffartige Materie enthält, kann dadurch gereinigt werden, daß man es im gepulverten Zuſtande mit $\frac{1}{50}$ ſeines Gewichts Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in einem Tiegel ſchmilzt, dann die geſchmolzene Maſſe in heißem Waſſer auflöſt, die Auflöſung filtrirt, dieſelbe, wenn ſie alkaliſch reagirt, mit Salzſäure neutraliſirt und hierauf durch Abdampfen zur Kryſtalliſation befördert.

Beim Glühen des unreinen Chlorkaliums mit Kohle, wird das ſchwefelſaure Kali zu Schwefelkalium reduzirt, die extractartige Materie verkohlt, die Chlormetalle aber werden zerſetzt, ſo daß die nachherige Auflöſung kohlenſaures Kali, Schwefelkalium und Chlorkalium, aber keine metalliſchen Theile mehr enthält. Durch Sättigung der Auflöſung mit Salzſäure wird ſowohl das kohlenſaure Kali als das Schwefelkalium in Chlorkalium umgewandelt, ſo daß jetzt aus der verdunſteten Flüſſigkeit reines Chlorkalium kryſtalliſirt.

Das Chlorkalium kryſtalliſirt beim langſamen Verdampfen, gleich dem Kochſalz, in Würfeln von oft bedeutender Größe, die manchmal in Geſtalt einer 4ſeitigen Säule auf und an einander ſitzen. Bei einem ſchnellen Verdunſten der Auflöſung kryſtalliſirt das Salz auch wohl in kleinen ſpießigen Kryſtallen. Es beſitzt einen dem Kochſalz ähnlichen Geſchmack, der aber etwas ſcharf bitterlich iſt, löſt ſich in 3 Theilen Waſſer auf und erregt dabei mehr Kälte als das Kochſalz. Es iſt an der Luft unveränderlich, wird weder feucht noch zerfließt es. Im Feuer zerſpringt das kryſtalliſirte Chlorkalium mit einigem Geräuſch, kommt aber erſt in ſtarker Hitze in Fluß und verflüchtigt ſich bei anhaltender Weißglühhitze gänzlich, ohne zerſetzt zu werden. Schwefel, mit ſchmelzendem Chlorkalium zuſammengebracht, erzeugt etwas

Schwefelkalium. Waſſerhaltige Schwefel-, Weinſtein- und Salpeterſäure nehmen daraus Kali auf und ſcheiden Salzſäure ab. Das Chlorkalium beſteht aus gleichen Atomen Kalium und Chlor ohne Kryſtallwaſſer. Es wird ſelten mehr als Arzneimittel angewendet; kann aber in den Apotheken ſtatt des Kochſalzes zum Einſalzen der Roſen verwendet werden. Mit Salpeter und Salmiak vermengt, bringt es eine bedeutende Kälte beim Auflöſen in Waſſer hervor. In den Alaunfabriken wird es zur Umwandlung der eiſenhaltigen ſchwefelſ. Alaunerde in Alaun verwendet.

Das Chlorkalium muß eine weiße Farbe beſitzen, ſich vollſtändig in Waſſer auflöſen, und die Auflöſung darf durch Schwefelwaſſerſtoff, Kaliumeiſencyanür und Chlorbaryumauflöſung weder gefärbt, noch gefällt werden.

Natrum muriaticum. Murias Sodae. Chloretum Natrii. Sal culinare. Chlornatrium. Salzſaures Natrum. Kochſalz.

Natrium vereinigt ſich mit dem Chlorgaſe bei gewöhnlicher Temperatur ohne, bei erhöhter Temperatur mit Feuererſcheinung zu Chlornatrium. Sättigt man Salzſäure mit Natrum, ſo ſchießt beim Verdunſten der Lauge Chlornatrium (Kochſalz) an. Das Kochſalz iſt dasjenige Salz, welches in der Natur in der größten Menge verbreitet iſt. Das ganze Meer enthält dieſes Salz (Meerſalz, Seeſalz, Sal marinum) aufgelöſt, mehr in wärmeren Gegenden, wegen der größern Verdunſtung des Waſſers, als in kältern; mehr in der Tiefe, als an der Oberfläche, wegen der Senkung des ſalzvollern Waſſers nach unten. In warmen Küſtenländern wird es durch Verdunſten des Meerwaſſers an der Sonnenwärme dargeſtellt, indem man das Meerwaſſer in Gruben leitet und es ſo der Einwirkung der Wärme und Luft ausſetzt. Auch durch Auslangen des Sandes, der öfters mit Meerwaſſer befeuchtet und getrocknet worden iſt, wird es gewonnen. Dieſes iſt mit Extractivſtoff und verſchiedenen andern zerfließlichen Salzen verunreinigt, von welchen Beimengungen es durch Ausſetzen in Haufen an die Luft befreit wird, indem die zerfließlichen Salze Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und durch angebrachte Rinnen abfließen können. Das Meerſalz verliert, wenn es mehrere Monate der Luft ausgeſetzt bleibt, die Schärfe und Bitterkeit, welche dem friſchen Salz eigen iſt. In Griechenland wird das Kochſalz durch Verdunſten des Meerwaſſers in Salzſümpfen gewonnen und in grauſchwärzlichen feuchten Klumpen auf den Markt gebracht. Es enthält ſehr viel ſalzſaure Erden, Bitterſalz und einen röthlichen Thon beigemengt. An vielen Orten, in Polen, Ungarn, Rußland, Spanien, auch in Deutſchland findet man das Kochſalz als feſtes Mineral (Steinſalz, Sal gemmae), theils rein und daher weiß, theils eiſenhaltig und dann von verſchiedener Farbe; grau, gelb, röthlich, blau oder ſchwarz; an einigen Orten in ungeheuer großen Lagern; ſo auch Steine mit dieſem Salz vermengt. Das Steinſalz wird bergmänniſch

gefördert, muß aber oft erſt geläutert werden, welches durch Auflöſen des Salzes in Waſſer und Verſieden der Salzlauge geſchieht. Das meiſte Kochſalz wird auf dem feſten Lande aus den Salzſoolen gewonnen, welche jedoch nichts anderes ſind, als Auflöſungen von Steinſalz in Waſſer, aber außer dem Kochſalz auch noch andere Salze in verſchiedenen Quantitäten enthalten. Dieſe Salzſoole iſt, je nach dem Verhältniß der vorhandenen Salzflötze zu dem Waſſer, nach dem Zufluſſe ſüßen Waſſers u. ſ. w., mehr oder weniger geſättigt; ihr Grad der Sättigung, ihre Löthigkeit, wird durch die Grade, die ſie an der Salzſpindel zeigt, angegeben. Iſt die Soole nicht ſiedewürdig, ſo wird ſie vorher, um die Feuerung zu erſparen, durch Gefrieren oder durch Verdunſten an der Atmoſphäre auf die gehörige Concentration gebracht, welches man das Gradiren nennt. Das Gradiren geſchieht auf den ſogenannten Gradirhäuſern, welches hohe aus Reiſern (Dornen) geflochtene Wände ſind, auf welche wiederholentlich die durch Pumpen hinaufgezogene Soole auffällt, wodurch ſich viele wäſſerige Theile in der Luft zerſtreuen, und die ſtärkere Soole in einen Behälter herabträufelt, die nun durch weniger Feuer verſotten werden kann. Da der Gyps und die kohlenſ. Kalkerde weniger leicht auflöslich ſind, als das Kochſalz, ſo ſcheiden ſie ſich größtentheils hiebei aus und überziehen die Reiſer mit einer Kruſte. Iſt die Soole geſättigt oder hinlänglich gradirt, ſo wird ſie in großen Pfannen verdampft, wobei ihr auch wohl Rindsblut zugeſetzt wird, damit ſich die Unreinigkeiten als Schaum abſcheiden können, und man ſchüttet in dem Maße, als das Waſſer verdampft, Soole nach. Auf dem Boden und an den Seiten der Pfannen ſetzt ſich während des Verdunſtens der ſogenannte Pfannenſtein ab, der aus Bittererde, Kochſalz, größtentheils aber aus Gyps beſteht. Sobald ſich die Salzhaut zeigt, iſt das Feuer zu vermindern, wo nun das Salz anfängt, ſich in kleinen Kryſtallen auszuſcheiden; dieſe werden in beſtimmten Zwiſchenzeiten mit hölzernen Krücken herausgenommen, zum Abtropfen auf eine ſchiefe Ebene gezogen, dann entweder in dieſem loſen Zuſtande oder in Salzſtöcke geformt und in großen durch Nebennutzung des Feuers unter der Siedpfanne geheizten Vorrichtungen oder Kammern gedörrt. Zuletzt bleibt eine dicke, ſcharfe und bittere Heck- oder Mutterlauge zurück, die aus ſalzſaurer Kalk- und Talkerde, auch wohl noch aus andern Stoffen, beſteht. Von dieſer öfters dem Kochſalz noch anhängenden Lauge erhält das Kochſalz die Eigenſchaft, an der Luft feucht zu werden.

Das käufliche Kochſalz enthält immer etwas ſalzſaure Bittererde, Gyps und Chlorcalcium, zuweilen auch ſtatt des letztern Glauberſalz. Von dieſen Beimiſchungen wird es auf folgende Weiſe befreit und zum chemiſchen und Arzneigebrauch gereinigt: Man löſe Kochſalz in 3 Theilen kochenden Waſſers über dem Feuer auf und gieße nun ſo lange eine Auflöſung des kohlenſ. Natrums hinzu, als noch ein Niederſchlag erfolgt, filtrire die Auflöſung und dampfe dieſelbe zum Kryſtalliſiren ab. Die erhaltenen Kryſtalle laſſe man auf Papier abtrocknen und hebe ſie dann als gereinigtes Kochſalz (Sal culinare depuratum) auf. Iſt das Salz durch beigemengte extractivſtoffartige

oder färbende Theile gefärbt, ſo muß es vorher zur Zerſtörung dieſer Stoffe in einem Tiegel gebrannt werden. Wenn der Auflöſung des mit erdigen Salzen vermengten Kochſalzes kohlenſaure Natrumlöſung zugeſetzt wird, ſo fallen die Erden mit Kohlenſäure verbunden zu Boden, indem durch doppelte Zerlegung ein Austauſch der Beſtandtheile beider Salze erfolgt, und das Chlor an das Natrium des kohlenſ. Natrums übergeht. Die Mutterlaugen derjenigen Salzſoolen, welche viel ſalzſaure Bittererde enthalten, werden zur Darſtellung der kohlenſauren Bittererde im Großen benutzt.

Das Kochſalz, welches ſich auch in mehreren Pflanzen und faſt in allen thieriſchen Säften findet, kryſtalliſirt gleich dem Chlorkalium in Würfeln, die ſich bei dem Abdampfen der Auflöſung oft in Geſtalt einer viereckigen hohlen umgekehrten Pyramide (eines Mühltrichters) zuſammen ſetzen. Es iſt in Maſſe beiſammen weiß und undurchſichtig, in einzelnen Theilen farblos und durchſcheinend und zerreiblich. Spec. G. = 2,17. Lowitz bemerkte, daß, wenn eine Auflöſung des Kochſalzes bis zum Häutchen abgedampft und dann einer niedern Temperatur (von —10 nach Fuchs) ausgeſetzt wird, das Salz in tafelförmigen Kryſtallen anſchießt, die gewöhnlich 6ſeitig ſind und 2 breitere Flächen haben. Dieſes Salz iſt Kochſalz mit Kryſtallwaſſer und enthält von letzterem 6 Atome. Herausgenommen zerſetzen ſich dieſe Kryſtalle durch die Wärme, indem eine geſättigte Auflöſung von Kochſalz abfließt, und kleine Würfel von waſſerfreiem Salz zurückbleiben. Nach Nölle fängt ſich das genannte Salz bei einer Kälte von —4 zu bilden an, entſteht dagegen nicht unter dieſer Temperatur. Es lagert ſich aus einer geſättigten Auflöſung auf den zuerſt entſtandenen Würfeln des gewöhnlichen waſſerleeren Salzes ab. Abſoluter Alkohol entzieht ihm ſchon bei —10 den Waſſergehalt.

Das Kochſalz iſt in kaltem und kochendem Waſſer, wie Fuchs gezeigt hat, völlig gleich auflöslich, ſo daß ein ſcheinbarer Unterſchied nur der Gegenwart der erdigen Salze zuzuſchreiben iſt. Es kann daher nur durch Verdunſten ſeiner Auflöſung kryſtalliſirt werden. Das über 0 kryſtalliſirte Salz enthält kein Kryſtallwaſſer, ſondern nur 3 bis 4 Procent mechaniſch eingeſchloſſenes Waſſer. In abſolutem Alkohol iſt es unauflöslich, auflöslich aber in gewöhnlichem waſſerhaltigem Alkohol. Der Geſchmack deſſelben iſt allgemein bekannt; er iſt rein ſalzig, wenn es keine zerfließlichen Chlormetalle enthält; es löſt ſich auch mit Leichtigkeit im Munde auf. An der Luft iſt es beſtändig. Wird es ſchnell in einem Tiegel über einem mäßig ſtarken Feuer erhitzt, ſo ſieht man es bald mit Geräuſch (Verkniſtern) in lauter kleine Würfel zerſpringen, wodurch es ſeine Klarheit und Geſtalt verloren hat. Es heißt nun verpraſſeltes, abgekniſtertes Kochſalz (Sal culinare decrepitatum); die Operation aber das Decrepitiren, Verkniſtern oder Verpraſſeln des Salzes (Decrepitatio salis communis). Das Verpraſſeln hat ſeinen Grund in dem in den Kryſtallen mechaniſch eingeſchloſſenen Waſſer, welches durch die Wärme ſchleunig in Dämpfe verwandelt wird, mit Gewalt die feſten Theile des Salzes wegſprengt und, indem dieſe beim Begegnen an einander ſtoßen, das Geräuſch verurſacht. Es haben noch meh-

34*

rere Salze die Eigenſchaft, im Feuer zu verkniſtern; es ſind aber nur ſolche, die kein Kryſtallwaſſer enthalten. Baudimont (B. Rep. 6. B. S. 239) zeigte, daß das in den Kryſtallen eingeſchloſſene W. jedoch nicht die einzige Urſache des Verkniſterns ſeyn könne, weil daſſelbe auch ſtatt findet, wenn der Kryſtall völlig waſſerfrei und fir iſt. Er fand, daß nur ſolche Kryſtalle, welche einen deutlichen Blätterdurchgang haben, ſich darnach gut ſpalten laſſen und eine geringe Wärmeleitungskraft beſitzen, beim Erhitzen verkniſtern. Bei einem ſolchen Kryſtall erhitzen ſich daher immer zuerſt die äußern Schichten, und indem ſie ſich dabei ausdehnen, ſpringen ſie von den innern noch nicht ausgedehnten kältern Schichten ab, und dieß iſt die Erſcheinung des Decrepitirens. Es gibt aber auch Körper, welche ſich beim Erhitzen zerſetzen und ein flüchtiges Product von ſich geben, und ſomit ebenfalls die Erſcheinung des Verkniſterns geben können. Wird das verkniſterte Kochſalz lange Zeit rothglühend erhalten, ſo ſintern ſeine Theilchen etwas zuſammen; bei ſtärkerem Feuer kommt es in Fluß und verflüchtigt ſich endlich unzerſetzt in weißen Dämpfen; iſt aber bei weitem weniger flüchtiger als das Chlorkalium. Das Kochſalz beſteht im verpraſſelnden Zuſtande aus gleichen At. Chlor und Natrium. Durch Glühen mit Kalium zerfällt es in Chlorkalium und in Natrium. Schwefelſäurehydrat, Salpeterſäure, bei höherer Temperatur auch Boraxſäure und Phosphorſäure ſcheiden daraus Salzſäure ab. Kochſalz und Kali zerlegen ſich, in Waſſer aufgelöſt, in Digeſtivſalz und Natrum. Glauberſalz und Kochſalz können ſich miteinander zu einem Doppelſalz vereinigen, wenn eine Auflöſung der beiden Salze einer Kälte von —24 ausgeſetzt wird. Es bildet kleine nadelförmige Prismen, mit 6ſeitiger Zuſpitzung. Die Kryſtalle verwittern in kalter Luft, ſchmelzen aber in der Wärme.

Das Kochſalz iſt manchen Verunreinigungen ausgeſetzt, auch hat man es abſichtlich mit manchen Stoffen verfälſcht angetroffen. Die ſchon öfters erwähnten Stoffe, die ſich gewöhnlich beim Kochſalz finden, ſind ſalzſaure Talk- und Kalkerde, Gyps und Eiſenoxyd. Erſtere, die Erdenſalze, machen das Kochſalz mehr oder weniger feucht und fallen bei Zuſatz eines kohlenſauren Alkalis aus der Auflöſung eines damit verunreinigten Salzes als kohlenſaure Erden nieder. Gyps bleibt beim Auflöſen des Salzes in wenig Waſſer als Rückſtand, und aus der heißen Auflöſung ſchlägt dann ſauerkleeſaures Kali die Kalkerde nieder, auch bringt Chlorbaryum einen Präcipitat von Schwerſpath hervor, welcher letztere auch entſtehen wird, wenn Glauberſalz vorhanden war. Eiſenoxyd, ſo wie andere metalliſche Salze werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas und Kaliumeiſencyanür erkannt, welche Reagentien in einer reinen Kochſalzauflöſung keine Veränderung hervorbringen dürfen. Vogel fand in dem Kochſalz aus Friedrichshall in Würtemb., in dem aus Hall, Orb, Kiſſingen und Dürkheim Salmiak, welcher ſich aus dem in einer Retorte bis faſt zum Schmelzen des Glaſes erhitzten Kochſalz ſublimirte. Auch enthält die Mutterlauge der Salinen von Roſenheim und Kiſſingen Chlorkalium, denn Chlorplatin erzeugte in dieſen Laugen einen reichlichen gelben Niederſchlag, der aber kein Ammoniak, ſondern nur Kali enthält. In Frankreich

war ein Kochſalz in Umlauf gekommen, welches die nachtheiligſten Folgen auf die Geſundheit hervorbrachte; bei der Unterſuchung deſſelben fand ſich darin Kalibromür und Jod in unbeſtimmten Verhältniſſen. Überhaupt wird die Verfälſchung des Kochſalzes in Frankreich aufs Äußerſte getrieben und dazu das in den Salpeterfabriken gewonnene unreine Kochſalz, dann Glauberſalz, Chlorkalium, Gyps und erdige Stoffe gemißbraucht (Chevallier u. Henry im pharm. Central Bl. 1831. S. 437 desgl. 1833. S. 221). Heß fand in dem Sibiriſchen Kochſalz außer Glauberſalz die Chlorüre von Calcium, Magneſium und Aluminium. Letzteres fand ſich im Salz von Okhotſt bis zu $7\frac{1}{2}$ PC. Von dieſem ſcheint auch die ungewöhnliche ſcorbutiſche Anlage herzurühren, welche man bei den Einwohnern, die dieſes Salz genießen, bemerkt (Annal. d. Chim. et Ph. XLI. 428).

Ammoniacum muriaticum. Chloretum Ammonii. Murias Ammoniae. Sal ammoniacum. Salzſaures Ammoniak. Chlorammonium. Salmiak.

Der Salmiak findet ſich natürlich in der Nähe von Vulcanen, wo er manchmal ganz rein ſublimirt iſt; auch in einigen Pflanzen und in thieriſchen Stoffen, desgleichen in einigen Mineralien hat man ihn angetroffen. Er bildet ſich aus ſeinen Beſtandtheilen, wenn gleiche Volumtheile Ammoniakgas und Salzſäuregas mit einander in Berührung kommen, oder wenn eine Auflöſung von ätzendem oder kohlenſaurem Ammoniak mit Salzſäure geſättigt wird.

Der Salmiak wird fabrikmäßig im Großen bereitet. Ehemals kam aller Salmiak aus Egypten und hieß daher Egyptiſcher Salmiak. Er wird daſelbſt aus dem Miſte der Kameele und einiger andern Thiere, die von ſalzigen Pflanzen leben, bereitet. Der Miſt jener Thiere wird von den Ärmeren des Landes, nachdem er getrocknet worden, als Brennmaterial benutzt, wobei ſich während des Verbrennens aus den thieriſchen Stoffen Ammoniak erzeugt, das ſich mit der aus den ſalzigen Theilen, welche aus den Nahrungsmitteln in den Miſt übergegangen ſind, losgetrennten Salzſäure zu Salmiak vereinigt, welcher ſich verflüchtigt und mit dem Ruße in den Rauchfängen verdichtet. Mit dieſem Ruß werden dann gläſerne Ballons bis auf wenige Zoll von der Mündung angefüllt, in einen länglichen Ofen geſtellt und einer allmählig geſteigerten Hitze ausgeſetzt. An dem obern Theil der Glaskugel, welche aus dem Ofen hervorragt und verhältnißmäßig von der Luft abgekühlt wird, ſetzt ſich der Salmiak in halbrunden Broden gegen $2\frac{1}{2}$ Zoll dick an. In dem letzten Jahrhundert hat man auch in Europa angefangen, Salmiak zu verfertigen, und jetzt gibt es in allen Ländern viele Salmiakfabriken. Man zieht das Ammoniak in dieſen Fabriken aus Urin, oder andern thieriſchen Stoffen, in Schottland aber aus Steinkohlen. Unter mancherlei Handgriffen, die in jeder Fabrik anders zu ſeyn pflegen und geheim gehalten werden, verbin-

det man das Ammoniak mit Salzſäure; allein alle dieſe Verfahrungsarten gründen ſich auf Tauſchverwandtſchaften. Man kann das durch trockne Deſtillation der Knochen (die vorher zu raſpeln und durch Auskochen mit Waſſer von Fett und der Gallerte zu befreien ſind) oder das durch Deſtillation des gefaulten Urins gewonnene Deſtillat in Gefäße leiten, die Eiſenvitriolauflöſung enthalten, die Auflöſung, wenn alles Eiſenoxyd gefällt worden, mit Kochſalz verſetzen, zur Trockne abrauchen und das Salzgemenge der Sublimation unterwerfen, wo beide Salze ſich durch Austauſch ihrer Beſtandtheile zerſetzen, der Salmiak ſich ſublimiren, das Glauberſalz aber im Rückſtand verbleiben wird. Andere Verfahrungsarten ſind folgende: Man löſt das auf vorerwähnte Weiſe gewonnene Ammoniak in Waſſer auf, vermiſcht die Auflöſung mit Salzmutterlauge, welche ſalzſaure Bittererde enthält, ſo lange, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, dampft die Flüſſigkeit zur Trockne ab und unterwirft das trockne Salz, welches aus Salmiak und den andern in der Mutterlauge enthaltenen Salzen, die durch das kohlenſaure Ammoniak nicht zerlegt worden ſind, beſteht, der Sublimation; oder man filtrirt die Auflöſung des kohlenſauren Ammoniaks durch feingepulverten Gyps, wodurch das kohlenſaure Ammoniak in ſchwefelſaures Ammoniak, der Gyps aber in kohlenſauren Kalk verwandelt wird, verſetzt das Filtrat mit Kochſalz und unterwirft das zur Trockne verdampfte Salzgemeng in ſteinernen Töpfen, welche mit Deckeln verſehen ſind, in einem Galeerenofen der Sublimation. In Folge des Austauſches der Beſtandtheile beider Salze ſublimirt ſich Salmiak, und ſchwefelſaures Natrum bleibt zurück. Eine wohlfeile Bereitungsweiſe des Salmiaks hat Sgarzi (Rep. n. R. Nr. 8. S. 216) angegeben. Es werden 100 Th. Urin, 50 Th. Blut, 30 Th. Gyps und 20 Th. Kochſalz in kalter Jahreszeit Einen, in warmer einen halben Monat unter täglichem Umrühren in thönernem Gefäße der Fäulniß überlaſſen, deren vollkommenes Eintreten ſich durch Geſtank und Blaſenentwicklung kund giebt. Man bringt hierauf die Flüſſigkeit in einen zu ⅔ mit gerein. und gepulv. Kohle angefüllten und mit einem dichten Filter bedeckten Zuber. Hierauf wird die Flüſſigkeit in einem Kupfer- verzinnten Keſſel bis zur Trockne abgeraucht, und die dabei erhaltene kryſtall. Maſſe, welche aus unzerſetztem Gyps und Kochſalz, aus neugebildetem Ammoniak Subcarbonat, Sulphat und Hydrochlorat, milchſaurem Natr. und Ammoniak, und Blutſerum, ferner aus Sodium- und Kaliumchlorür, Kali- und Natrum-Phosphat und Sulphat, ſo wie auch aus harnſ. Ammon. und Natr., und phosphorſ. Ammoniak beſteht, ſublimirt, wobei ſich, außer dem ſchon gebildeten Salmiak, die übrigen Ammoniakſalze auch zu ſolchen zerſetzen und ſublimiren. Iſt das Sublimat nicht hinlänglich rein, ſo kann man es neuerdings in hinreichender Menge Waſſer auflöſen, und wieder mit Gyps und Kreide behandeln. Der Salmiak wird auch in einigen Fabriken durch Kryſtalliſation dargeſtellt, indem man das mit Kochſalz vermengte ſchwefelſaure Ammoniak in Waſſer auflöſt und die Auflöſung zum Kryſtalliſiren verdampft, wo dann zuerſt der Salmiak, und zuletzt das Glauberſalz anſchießt. Dieſer kryſtalliſirte Salmiak kommt in Geſtalt von Zuckerhüten als eine weiße

lockere Maſſe vor, welche Form ihm dadurch gegeben wird, daß man den in zarten Flocken kryſtalliſirten Salmiak mit einem Löffel aus den Gefäßen herausnimmt und in koniſche, aus Thon bereitete, glaſurte, mit den Spitzen nach unten gekehrte Formen eindrückt, deren enge Mündung an der Spitze mit einem Zapfen verſtopft iſt, dieſen nach einiger Zeit öffnet, damit die noch anhängende Mutterlauge ablaufen kann, und ihn dann in den Formen austrocknen läßt. Er führt den Namen Braunſchweiger Salmiak, enthält aber gewöhnlich Chlorcalcium, aus dem Kochſalz abſtammend, dann auch Glauberſalz, welches ihm durch Kryſtalliſation nicht vollſtändig entzogen werden kann, und wird an der Luft feucht.

Der ſublimirte Salmiak kommt meiſtens in hohlen, durchſcheinenden, weißen Scheiben vor, von dichtem, faſerigem Gefüge, die in der Mitte ein Loch haben. Man unterſcheidet 2 Arten deſſelben, den grauen oder ſchwärzlichen und den weißen. Von erſterer Beſchaffenheit iſt der egyptiſche, welcher noch ölige und kohlige Theile enthält, auch auf der äußeren Seite mit einem ſchwarzen Überzuge bedeckt iſt, welche ſchwarze Außenſeite auch wohl zuweilen dem in Europa fabricirten Salmiak künſtlich gegeben wird, dadurch, daß man bei ſeiner Sublimation etwas Ruß zuſetzt. Die 2te Sorte, den weißen Salmiak, liefern die meiſten europäiſchen Fabriken, welcher öfters ganz rein iſt und keiner weitern Reinigung zum Arzneigebrauch bedarf. Den ſchwärzlichen Salmiak wendet man vorzugsweiſe beim Verzinnen und Reinigen der Metalle an, zu welchem Zweck die Gegenwart der öligen und kohlehaltigen Theile vortheilhaft wirkt, indem dadurch die Oxydation der Metalle verhindert wird. Der ſublimirte Salmiak beſitzt eine gewiſſe Elaſtizität, ſo daß er nicht leicht zu pulvern iſt, unter dem Hammer aber nachgibt und ſich etwas plätten läßt. Der Salmiak hat einen ſcharfen, ſtechenden, urinöſen Geſchmack, der mit Empfindung von Kälte begleitet iſt. Er löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Waſſer, auch in Alkohol auf, von welchem letztern eine Unze 15, in der Siedhitze 34 Gran aufnimmt. Bei ſeiner Auflöſung in Waſſer entſteht eine bedeutende Kälte. An der Luft erleidet er keine Veränderung, nur in ſehr feuchter Luft wird er etwas feucht. Im Feuer verflüchtigt er ſich ohne Zerſetzung; auf glühende Kohlen macht er kein Geräuſch, theilt jedoch der Flamme eine blaugrüne Farbe mit. In verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, ſteigt er als ein Sublimat in die Höhe; bei ſchwachem Feuer und ſchneller Abkühlung ſublimirt er in lockerer Geſtalt, den ſogenannten Salmiakblumen (Flores salis ammoniaci), die dann bei verſtärktem Feuer in einen Kuchen zuſammenfließen, der die Form der Gefäße annimmt, in denen die Sublimation unternommen wurde. Wird dieſes Salz zugleich mit Goldblättchen ſublimirt, ſo findet ſich im Halſe der Retorte eine amethyſtfarbene, dem Purpurrothen ſich nähernde Subſtanz, die mit Waſſer eine purpurfarbene Auflöſung bildet. Die feuerbeſtändigen Alkalien, ſie mögen ätzend oder kohlenſauer ſeyn, entbinden ſowohl auf naſſem als trocknem Wege aus dem Salmiak Ammoniak in Folge gegenſeitiger Zerſetzung. Auch die alkaliſchen Erden bewirken daſſelbe; ſind ſie aber mit Kohlenſäure

verbunden, ſo geſchieht die Zerlegung nur auf trocknem Wege. Es erfolgt jedoch nach Biſchoff (Schweig. Journ. LXIV. S. 71) auch auf naſſem Wege eine Zerſetzung des Salmiaks durch Kreide, jedoch nicht vollſtändig, ſo daß zuletzt, wenn der größte Theil des kohlenſ. Ammoniaks mit dem W. abdeſtillirt worden, doch noch Sublimationshitze gegeben werden muß. Das ſogenannte engliſche Riechſalz iſt ein Gemenge aus 1 Theil Salmiak mit 3 Th. kohlenſ. Kali, das in einem Gläschen mit eingeriebenem Stöpſel aufbewahrt werden muß. Es behält auf lange Zeit den Geruch nach Ammoniak, wird auch wohl, um es wohlriechend zu machen, mit ätheriſchen Ölen verſetzt. Schwefelſäure, Phosphorſäure und Salpeterſäure ſcheiden aus dem Salmiak Salzſäure ab; mit letzterer bildet es Königswaſſer. Auch einige metalliſche Oxyde zerſetzen den Salmiak. Mit verſchiedenen Chloriden bildet er Doppelſalze, von denen ſpäter die Rede ſeyn wird. Ein aus Salmiak und Cyaneiſen-Ammonium beſtehendes Salz wird erhalten, wenn man eine Auflöſung von Salmiak und Cyaneiſen-Ammonium kryſtalliſiren läßt. Dieſes Salz bildet ſchöne wein- oder citronengelbe Kryſtalle, deren Auflöſung durch Metallſalze gleich Blutlaugenſalz gefällt wird, indem Salmiak gelöſt bleibt. Der Salmiak iſt übrigens eines der am längſten bekannten Salze; die Alten nannten es Ammoniakſalz, weil es in beträchtlicher Menge in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon in Afrika gefunden wurde. Der Salmiak beſteht aus gleichen Atomen Ammonium und Chlor.

Wenn gleiche Volumina Chlorwaſſerſtoffſ. (Salzſ.) und Ammoniakgas zuſammen treten, ſo nimmt das Ammoniakgas den Waſſerſt. der Salzſ. auf, verwandelt ſich dadurch in Ammoniummetall, welches ſich nun mit dem Chlor von der zerſetzten Salzſ. zu Chlorammonium verbindet. Mit Chlor ſelbſt kann ſich das Ammoniak nicht verbinden; kommt letzteres mit erſterem in Berührung, ſo wird das Ammoniak in Stickſt. und metallartiges Ammonium zerſetzt; der Stickſt. bleibt gasförmig, das Ammonium aber bildet mit dem Chlor den Salmiak. Das Verhältniß der beiden Beſtandtheile des Ammoniaks — Stickſt. und Waſſerſtoff — wird nehmlich dahin umgeändert, daß der Gehalt an Waſſerſtoff alſo um ⅓ vermehrt, Ammonium gebildet, und eben dadurch der vorher gebunden geweſene Stickſt. frei wird. Leitet man Chlorg. in Ätzammoniakflüſſigkeit, ſo entzündet ſich jede in die Flüſſigkeit eindringende Blaſe mit einem Knalle, es entwickelt ſich Stickgas, jedoch ohne daß etwas von der Flüſſigkeit umhergeworfen wird; der Verſuch iſt daher gefahrlos. Die Alkalimetalle, ſo wie auch Zink und Eiſen, entziehen in hoher Temperatur dem Salmiak das Chlor, und machen das Ammonium frei, welches aber im Augenblick ſeines Freiwerdens, da es nicht für ſich beſtehen kann, in 2 Volumtheile Ammoniakgas und 1 Volumen Waſſerſtoffgas zerfällt. Die Entbindung des Ammoniaks aus dem Salmiak bei Einwirkung der Baſen beruht darauf, daß der Waſſerſtoff, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, ſich mit dem Sauerſtoff der Baſe zu Waſſer verbindet, die reduzirte Baſe ſich nun an das Chlor begibt, das Ammoniak aber in Freiheit geſetzt wird. Roſe (Pogg. Ann. XXIV. 109) betrachtet jetzt den Salmiak, zufolge der Ana-

logie zwiſchen dem Ammoniak und dem Phosphorwaſſerſtoff, nicht mehr als eine Verbindung des Chlors mit Ammoniummetall, ſondern vielmehr wieder, wie die ältern Chemiker, als chlorwaſſerſtoffſaures (ſalzſaures) Ammoniak.

Der Salmiak wird in der Medizin ſowohl innerlich, als äußerlich angewandt; bekannt iſt es, daß Salmiakmixturen den ſilbernen Löffeln ſchwarze Flecken ertheilen. Wetzlar fand durch Verſuche, daß ſich ganz reines Silber auch ohne Kupfer in der Salmiakſolution auflöſt, indem es in Chlorſilber verwandelt wird. Die Löſung iſt neutral, läßt aber bei Verdünnung mit Waſſer das Chlorſilber fallen. In der Kälte iſt bei der Auflöſung des Silbers in der Salmiakſolution das Freiwerden von Ammoniak wenig bemerkbar. Bringt man aber in eine horizontale Röhre etwas Salmiak, ein Stück darüber etwas Silber, erhitzt erſt letzteres bis zum Weichwerden des Glaſes und dann auch den Salmiak, ſo wird ſich, indem die Salmiakdämpfe über das Silber ſtreichen, deutlich freies Ammoniak zu erkennen geben.

Der Salmiak muß eine vollkommen weiße Farbe beſitzen, trocken und völlig neutral ſeyn, ſich ohne allen Rückſtand in der Hitze verflüchtigen, ſich völlig in 3 Th. Waſſer auflöſen, und dieſe Auflöſung darf weder von Schwefelwaſſerſtoff, noch von Blutlauge gefärbt oder gefällt werden. Ein mit Eiſen verunreinigter Salmiak hat eine mehr oder weniger gelbliche Farbe, und ſeine Auflöſung wird von Gallustinktur ſchwärzlich gefärbt. Nach Landmann (Brand. Archiv XXXVII. S. 340) kann man ihn dadurch reinigen, daß man ſeiner Auflöſung Schwefelnatrium zuſetzt und das in Folge deſſen entſtandene Kochſalz durch Sublimation des Salmiaks oder Kryſtalliſation trennt. Iſt der Salmiak mit ſchwefelſaurem Ammoniak verunreinigt, ſo verflüchtigt ſich dieß zwar ebenfalls beim Erhitzen, allein die Auflöſung eines ſolchen Salmiaks gibt auf zugetröpfelte Chlorbariumlöſung einen unlöslichen Niederſchlag. In dem ſublimirten Salmiak hat man auch bisweilen Brom gefunden (B. R. XXXI. S. 454). Wird die wäſſerige Löſung des bromhaltigen Salmiaks mit Chlor behandelt, ſo entſteht eine gelbe Farbe, und mit der Auflöſung geſchüttelter Äther färbt ſich dann mehr oder weniger braungelb. Bei dieſer Prüfung vergeſſe man aber nicht, daß ſich dabei auch das ſogenannte Höllenöl bilden kann, welches ſo äußerſt heftig detonirt, obgleich Buchner die Entſtehung deſſelben bei dem bromhaltigen Äther nicht bemerkt hat. Der auf naſſem Wege gewonnene Salmiak hinterläßt bei ſeiner Verflüchtigung oft 10 PC. an Kochſalz und Glauberſalz, oft auch andere Beimengungen. Landerer fand einen ſolchen Salmiak auch mit Chlorbaryum verunreinigt. Sollte auch Kupfer oder Blei darin vorkommen, ſo wird Ammoniak erſteres durch die blaue Farbe, die es dann erhalten würde, anzeigen, und letzteres durch Schwefelwaſſerſtoffſäure, welche den Rückſtand ſchwarz färbt, zu entdecken ſeyn. Ein vor mehreren Jahren unter dem Namen Bamberger Salmiak in den Handel gebrachter Salmiak war nichts anders, als ein Pfannenſtein von irgend einer Saline. Er beſtand nach Trommsdorffs Unterſuchung (d. Jour. der Ph. XX. St. 1. S. 88) aus Kochſalz, Glauberſalz, Gyps und kohlenſ. Kalk.

Der rohe Salmiak wird zum Arzneigebrauch durch Auflöſen in Waſſer und Kryſtalliſiren gereinigt, welches nicht allein in der Abſicht geſchieht, die etwanigen Beimengungen abzuſcheiden, ſondern auch deßwegen, weil der Salmiak in klein kryſtalliniſcher Form ſich viel bequemer zerreiben läßt, als der ſublimirte. Man bringt zu dieſem Zweck in einer Porcellanſchale deſtillirtes Waſſer zum Sieden und trägt in daſſelbe zerſtoßenen ſublimirten Salmiak ſo lange, als noch etwas aufgelöſt wird. Die Auflöſung iſt dann noch kochend heiß in eine Porcellanſchale zu filtriren und an einem kühlen Ort der Kryſtalliſat. zu überlaſſen. Nach 24 Stunden gießt man die Flüſſigkeit von den Kryſtallen ab, erhitzt dieſelbe wieder bis zum Kochen, löſt in ihr abermals ſo viel Salmiak auf, als ſie aufzunehmen vermag, und verfährt mit der Auflöſung wieder, wie vorher. Sämmtlich erhaltene Kryſtalle des Salmiaks werden auf Fließpapier an warmer Luft gut getrocknet und als Ammoniacum muriaticum depuratum aufbewahrt. Die von der letzten Kryſtalliſation zurückbleibende Flüſſigkeit wird zur Trockne abgedampft und das trockne Salz als unreiner Salmiak zur Bereitung der Ätzammoniakflüſſigkeit benutzt (Döbereiner).

Bei der Kryſtalliſation des Salmiaks ereignet ſich nicht ſelten der Fall, daß die Kryſtalle deſſelben ſich ſehr leicht bei einigermaßen gefülltem Gefäße über den Rand deſſelben heben und ablagern, mit Mutterlauge ſich vereinigen und öfters zum Theil ſchmutzig ausfallen. Man umgeht dieſen Übelſtand, ſobald man nicht auf die ganz regelmäßige Geſtalt der Kryſtalle ſehen will, durch folgendes Verfahren, wobei ein reines, trocknes, blendendweißes Ammon. muriat. dep. gewonnen wird, das ſich mit der größten Leichtigkeit ganz fein zerreiben läßt: Eine beliebige Menge Salmiak wird in einem trocknen eiſernen Mörſer zerſtoſſen und in einem zinnernen Gefäße mit der 1½fachen Menge reinen Waſſers übergoſſen und über Feuer aufgelöſt; hierauf wird die Flüſſigkeit ſo weit abgeraucht, bis ſich eine leichte Salzkruſte über der Oberfläche derſelben zeigt. Iſt dieß eingetreten, ſo ſeihet man dieſelbe durch ein angefeuchtetes leinenes Colatorium, welches über eine ſaubere Abrauchſchale geſpannt iſt, und ſucht durch Rühren in der Flüſſigkeit das Anſammeln von Kryſtallen auf dem Seihetuche ſo ſehr, als möglich, zu verhindern. Was aber doch auf dem Colatorium an Kryſtallen zurückbleibt, iſt in den Keſſel zurückzugeben, das Durchgeſeihte hingegen wird mit ſeinem Gefäß in eine mit kaltem Waſſer, Schnee oder Eis paſſend angefüllte Wanne vorſichtig geſetzt. Die Abrauchſchale muß, damit ſie nicht zerſpringe, von Porcellan oder Berliner Geſundheitsgeſchirr ſeyn (ein zinnerner Keſſel dürfte wohl auch anwendbar ſeyn). Die Flüſſigkeit, welche zu kryſtalliſiren beginnt, wird nun mit einem hölzernen Spatel fortwährend gerührt, bis die Temp. merklich geſunken, und der größte Th. des Salmiaks herauskryſtalliſirt iſt. Jetzt werden Flüſſigkeit und Kryſtalle auf ein zweites angefeuchtetes leinenes Colatorium gebracht, durch Preſſen zwiſchen den Händen das Flüſſige möglichſt von den Kryſtallen geſondert und letztere zur völligen Abtrocknung in eine Schüſſel gethan. Die Flüſſigkeit kommt nun wieder in den Keſſel zurück zu dem dort vorhande-

nen Salmiak, zu welchem man nach Belieben wieder eine neue Quantität rohen Salmiak zuſetzen kann. So verfährt man öfters und kann in kurzer Zeit eine bedeutende Menge reinen Salmiak darſtellen. Was endlich in der Mutterlauge zurückbleibt, die gewöhnlich aus 3 Th. Waſſer und 1 Th. Salmiak beſteht, iſt zur Bereitung der Ätzammoniakflüſſigkeit anwendbar. Öfters iſt aber die Lauge ſo mit öligen empyreumatiſchen Theilen verunreinigt, daß ſie ohne vorherige Behandlung mit Kohlenpulver nicht benutzt werden kann. Während des Trocknens des ſo gereinigten Salmiaks muß man die entſtehenden Klumpen der Kryſtalle mittelſt eines Piſtills verkleinern, was ſchneller zum Ziel führt (Jonas Central. Bl. 1835. S. 704). Der Salmiak löſt zwar beim Kochen in zinnernen Gefäßen Zinn auf; allein wenn die Auflöſung kryſtalliſirt, ſo bleibt das aufgelöſte Zinn in der Mutterlauge zurück.

Baryta muriatica. Murias barytae. Chloretum Barii. Terra ponderosa salita. Salzſaure Barýterde. Salzſaure Schwererde. Chlorbarýum.

Es gibt mehrere Methoden, das Chlorbaryum zu bereiten; ſie beſtehen darin, daß man entweder kohlenſ. Baryterde in Salzſ. auflöſt, oder Schwefelbaryum durch Salzſ. zerſetzt, oder daß man ſchwefelſaure Baryterde mit Chlorcalcium in glühenden Fluß bringt, wo mittelſt doppelter Verwandtſchaft beide Salze ihre Beſtandtheile austauſchen, ſo daß Chlorbaryum und Gyps entſteht.

Da die kohlenſaure Baryterde nicht ſehr häufig vorkommt, ſo bereitet man ſich dieſes Salz dadurch, daß man 1 Theil höchſt fein gepulverten Schwerſpath mit 3 Theilen kohlenſaurem Kali in einem Schmelztiegel einem ſo ſtarken Feuer ausſetzt, daß die ganze Maſſe in dünnen gleichförmigen Fluß kommt. Die fließenden Salze werden in einen eiſernen Mörſer ausgegoſſen, gepulvert und ſo oft mit Waſſer ausgekocht, bis dieſes geſchmacklos abläuft. Der Rückſtand iſt kohlenſaure Baryterde, mit noch unzerſetztem Schwerſpath vermengt. Auf naſſem Wege erfolgt die Zerſetzung ebenfalls, aber auch nicht vollſtändig, wenn man feingepulverten Schwerſpath mit einer Auflöſung von 3 Theilen kohlenſ. Kali unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel eine Stunde lang unter Erſetzung des verdunſteten Waſſers kocht (nach Kölreuther wird der durch Niederſchlagen aus einem Barytſalz mit Schwefelſäure oder einem ſchwefelſauren Salz erhaltene, ſehr fein zertheilte ſchwefelſaure Baryt durch Kochen mit kohlenſ. Kalilöſung in Breiform unter öfterem Erneuern des verdunſteten Waſſers vollſtändig in kohlenſ. Baryt verwandelt). Die ſorgfältig mit Waſſer von allen anhängenden Salztheilen befreite kohlenſaure Baryterde wird nun mit 6 Theilen deſt. Waſſer in einem gläſernen Gefäß übergoſſen, und ihr ſo lange in kleinen Portionen reine Salzſäure zugeſetzt, als noch ein Aufbrauſen erfolgt. Die Auflöſung iſt nun von dem unzerſetzten Schwerſpath durch ein Filter abzuſcheiden, bis zur Trockne zu verdunſten (welches, wenn die Salzſäure nicht in Ueberſchuß vorhanden iſt, ohne

Nachtheil in einem eiſernen Keſſel geſchehen kann), die trockne Salzmaſſe ½ Stunde lang in einem unbedeckten Schmelztiegel zu glühen, dann in deſtillirtem Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung zu filtriren und zur Kryſtalliſation zu befördern. Nach 24 Stunden wird ſich eine bedeutende Menge Chlorbaryum in Tafeln mit abgeſtumpften Ecken kryſtalliſirt ausgeſchieden haben, von welchen man die Lauge abgießt, dieſelbe aufs neue bis zur Erſcheinung einer Salzhaut verdunſtet und wieder kryſtalliſiren läßt. Auf dieſe Weiſe kann die Flüſſigkeit ſo lange behandelt werden, bis ſich alles Chlorbaryum ausgeſchieden hat. Bei den letzten Kryſtalliſationen zeigen ſich nadelförmige oder ſpießige Kryſtalle, welche ſalzſaure Strontianerde ſind, da der Schwerſpath faſt immer etwas ſchwefelſaure Strontianerde mit ſich führt, die nicht zu den erſten Kryſtalliſationen des reinen Chlorbaryums gebracht werden dürfen. Die ſämmtlichen Kryſtalle des Chlorbaryums ſind mit etwas kaltem deſt. Waſſer abzuſpühlen, auf Fließpapier zu trocknen und in einem Glaſe aufzubewahren.

Der Schwerſpath bricht oft mit Arſenik, Blei und Kupfer; ein Eiſengehalt findet ſich mehrentheils in ſeiner Miſchung. Man muß daher zur Bereitung des Chlorbaryums nur ganz weiße Stücke ausleſen, die gefärbten aber möglichſt beſeitigen; auch iſt es zweckmäßig, den Schwerſpath vorher mit Salzſäure zu kochen, um ihm den Eiſengehalt zu entziehen. Da aber doch geringe Antheile der genannten Metalle mit in das Chlorbaryum übergehen können, ſo iſt das Schmelzen des trocknen Salzes niemals zu unterlaſſen. Die eigentlichen Chlormetalle laſſen in der Glühhitze entweder das Chlor ganz, oder theilweiſe fahren, wodurch ſie in beiden Fällen einen in Waſſer unauflöslichen Rückſtand geben, oder ſie verflüchtigen ſich ohne Zerſetzung; das Chlorbaryum aber bleibt in der Glühhitze unverändert. Wird dann das geſchmolzene Salz in kochendem Waſſer aufgelöſt, ſo kryſtalliſirt reines Chlorbaryum beim Erkalten der Auflöſung. Mit entſtandener Chlorſtrontium geht freilich in die Auflöſung über, kryſtalliſirt aber, da er leichter auflöslich iſt, als das Chlorbaryum, erſt zuletzt in nadelförmigen Kryſtallen, die leicht zu unterſcheiden ſind. Der Eiſengehalt des Chlorbaryums läßt ſich auch dadurch entfernen, daß man der Auflöſung des Salzes ſo lange Ätzammoniakflüſſigkeit zuſetzt, als noch ein Niederſchlag entſteht, ſie von dem ausgeſchiedenen Eiſenoxyd abfiltrirt und zur Kryſtalliſation befördert. Weſtrumb kocht, um den Chlorſtrontium zu entfernen, das geſchmolzene Chlorbaryum in einer Retorte mit Vorlage mit der 12fachen Menge Alkohol ſtark aus, filtrirt den Alkohol noch heiß von der rückſtändigen Salzmaſſe ab, löſt dann dieſelbe in einer hinreichenden Menge deſt. Waſſer auf, kocht die Auflöſung mit etwas kohlenſ. Baryterde oder Ätzbaryt, wodurch die vorhandenen Kalk- und Strontianſalze, ſo wie metalliſche Beimiſchungen ausgefällt werden, filtrirt und verdampft die Auflöſung zum Kryſtalliſationspunkt. Will man ſich des Schwefelbaryums zur Darſtellung des Chlorbaryums bedienen, ſo bereite man erſteres nach der beim Artikel Baryt gegebenen Vorſchrift durch Glühen eines Gemenges aus 5 Th. Schwerſpath, 1 Theil Kohle und 1 Theil Colophonium, oder nach Vorſchrift der Pr. Pharmac. durch Glühen eines Gemenges aus 1 Pfund Schwer-

ſpath, 1½ Unzen Kohlenpulver und 5 Unzen Colophonium. Die Hitze muß bis zum anfangenden Weißglühen gehen, welcher Hitzgrad am leichteſten dadurch hervorgebracht werden kann, daß man auf den Windofen, wenn derſelbe ganz mit Kohlen angefüllt iſt, eine mit einer hohen Zugröhre verſehene Kuppel ſetzt. Die geglühte Maſſe, welche Schwefelbaryum iſt, übergieße man, nachdem ſie vorher zerrieben worden, in einem Glasgefäße mit der 3—4fachen Menge kochenden deſtill. Waſſers und ſetze zu der flüſſigen Maſſe unter beſtändigem Umrühren mäßig verdünnte Salzſäure, ſo lange als noch ein Aufbrauſen entſteht und Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt wird. Die Flüſſigkeit enthält jetzt Chlorbaryum aufgelöſt, indem Schwefelbaryum und Salzſäure ſich gegenſeitig zerſetzen; der Schwefel verbindet ſich nehmlich mit dem Waſſerſtoff zu Schwefelwaſſerſtoff, welcher gasförmig entweicht, und das Baryum verbindet ſich mit dem Chlor zu Chlorbaryum. Man trenne hierauf die Flüſſigkeit von den unzerſtörten kohligen Theilen und der unzerſetzten ſchwefelſauren Baryterde durch ein Filter, waſche den Rückſtand einigemale mit heißem deſt. Waſſer aus, gieße die geſammte filtrirte Flüſſigkeit zuſammen und ſetze ihr zur Abſcheidung des gewöhnlich vorhandenen Chloreiſens ſo lange Ätzammoniakflüſſigkeit zu, als ein Niederſchlag entſteht. Das Ammoniak wirkt im kohlenſäurefreien Zuſtande nicht zerlegend auf das Chlorbaryum, fällt aber das Chloreiſen als Eiſenoxyd, indem das Chlor eine größere Verwandtſchaft zum Ammonium beſitzt, als zum Eiſen. Damit dieſer Erfolg aber eintreten kann, muß etwas Waſſer zerlegt werden, deſſen Waſſerſtoff das Ammoniak in Ammonium, und deſſen Sauerſtoff das Eiſen in Eiſenoxyd verwandelt. Hat man die Salzſäure nicht im Übermaße zu dem Schwefelbaryum gegoſſen, ſo wird wenig oder gar kein Chloreiſen gebildet worden ſeyn. Die Flüſſigkeit, welche keine andere metalliſche Beimiſchungen mehr enthalten kann, da etwa vorhandenes Kupfer, Blei, Arſenik durch das früher in der Flüſſigkeit entwickelte Schwefelwaſſerſtoffgas ſchon vorher als Schwefelmetalle ausgeſchieden werden mußten, wird nun nach nochmaligem Filtriren in einer Porzellanſchale bis zum Kryſtalliſationspunkt verdunſtet und an einem kühlen Ort der Kryſtalliſation überlaſſen. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Lauge wird dann noch öfters und ſo lange verdunſtet und zur Kryſtalliſation befördert, als noch reines Chlorbaryum anſchießt. Zuletzt kryſtalliſirt Chlorſtrontium, das durch Schütteln mit Alkohol oder nach Weſtrumbs Methode von dem Chlorbaryum getrennt werden kann.

Behandelt man die mit Zuſatz von Glauber- oder Kochſalz geglühte Maſſe (das Schwefelbaryum) nach dem Erkalten in einem mit naſſer Blaſe verſchloſſenen Glaskolben mit 12 Theilen kochendem Waſſer einige Stunden lang, filtrirt die erhaltene Auflöſung von dem Rückſtand ab, zieht letzteren nochmals mit Waſſer aus, filtrirt und ſchlägt aus den zuſammengegoſſenen Flüſſigkeiten mittelſt kohlenſaurer Natrumauflöſung die Baryterde nieder, ſo wird kohlenſaure Baryterde gefällt, die dann in Salzſäure aufgelöſt werden kann, wodurch man einer Verunreinigung des Chlorbaryums mit dem Natriumſalze (das ſich übrigens auch leicht durch Kryſtalliſation abſcheiden läßt)

am beſten vorbeugt. Nur muß dann das erhaltene Chlorbaryum zur Zerſtörung der etwa vorhandenen Chlormetalle einige Zeit im glühenden Fluß erhalten werden.

Um das Chlorbaryum durch Schmelzen der ſchwefelſauren Baryterde mit Chlorcalcium darzuſtellen, verfahre man folgendermaßen: 2 Theile geſchlämmter Schwerſpath und 1 Theil geſchmolzenes (waſſerleeres) Chlorcalcium werden genau vermengt und in einem bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel bei Rothglühhitze eine Stunde oder überhaupt ſo lange geſchmolzen, bis eine Probe, an einen feuchten Ort gelegt, nicht mehr feucht wird. Die geſchmolzene Maſſe wird hierauf in einem eiſernen Mörſer zerſtoßen und in 6 bis 8 Theile kochendes deſt. Waſſer eingetragen, einigemale unter Umrühren damit aufgekocht, und das Ganze, ſobald ſich die unaufgelöſten Theile größtentheils geſenkt haben, ſo ſchnell, wie möglich, auf ein genäßtes dichtes leinenes Colatorium gebracht. Um alles Chlorbaryum aufzulöſen, iſt der Rückſtand auf dem Colatorium noch mit 2 Theilen kochendem Waſſer zu übergießen, dann ſämmtliche Flüſſigkeit zu filtriren und durch Abdampfen auf die oben angezeigte Art zur Kryſtalliſation zu befördern. Iſt die Temperatur etwa nur 5—8 Grade über dem Gefrierpunkt, ſo ſchießt alles Chlorbaryum auf einmal an, ſo daß die übrige Lauge kaum noch eine Spur davon aufgelöſt enthält; außerdem muß man ſie aber nach der Kryſtalliſation nochmals verdunſten. Die Mutterlauge enthält unzerſetztes Chlorcalcium, mit welchem auch die Kryſtalle des Chlorbaryums verunreinigt ſind. Man reinigt ſie durch nochmaliges Umkryſtalliſiren oder durch Schütteln mit ſtarkem Alkohol, der ſowohl das Chlorcalcium, als auch das Chlorſtrontium auflöſt, und trocknet nachher die Kryſtalle auf Fließpapier. Enthalten dieſelben metalliſche Beimiſchungen, ſo muß man ſie zur Zerſtörung derſelben glühen und dann aufs neue kryſtalliſiren.

Chlorcalcium und ſchwefelſaure Baryterde tauſchen in der Glühhitze ihre Beſtandtheile gegenſeitig ſo aus, daß Chlorbaryum und ſchwefelſaure Kalkerde entſtehen. So wie das Gemenge aber längere Zeit mit Waſſer in Berührung kommt und dadurch die ſchwefelſaure Kalkerde Kryſtallwaſſer anzieht, zerlegen ſich beide Salze wieder in Schwerſpath und Chlorcalcium, daher die Trennung des bereits im Waſſer gelöſten Chlorbaryums von der unaufgelöſten ſchwefelſauren Kalkerde möglichſt ſchnell geſchehen muß. Duflos hat vorgeſchlagen, 4 Th. Schwerſpath, 3 Th. Chlorcalcium, ½ Th. Eiſenfeile und eben ſo viel Kohle innig gemengt bis zum ruhigen Fluß der Maſſe zu glühen, wodurch der beim Glühen gebildete ſchwefelſ. Kalk zu Schwefelcalcium, die Kohle in Kohlenſ., und dieſe durch das Eiſen in Kohlenoxydgas verwandelt wird; das oxydirte Eiſen tritt nun mit dem Schwefelcalcium in Zerſetzung, und indem beide ihre Beſtandtheile gegenſeitig austauſchen, entſteht Kalkerde und Schwefelcalcium; erſtere löſt ſich zum Theil mit dem Chlorbaryum in Waſſer auf, und letzteres bleibt mit der übrigen Kalkerde ungelöſt zurück.

Das Chlorbaryum ſchießt durch ruhiges Verdunſten und langſames Abkühlen einer geſättigten heißen Auflöſ. in ſchönen, eisklaren, länglich-tafelförmigen Kryſtallen an, beim ſchnellen Verdunſten und Erkalten aber in weißen

Blättern oder kleinen ſchuppigen Kryſtallen. Sein ſp. G. iſt 2,825. Es hat einen unangenehm bittern und ſcharf ſalzigen Geſchmack, wirkt eckelerregend und giftig. An der Luft zerfällt es nicht, zieht auch keine Feuchtigkeit daraus an. Bei gewöhnlicher Temp. löſen 100 Th. Waſſer 48,5 Th. von dem kryſtalliſirten Salze auf, beim Kochpunkt der geſättigten Auflöſ., der auf 84,4 R. fällt, 78 Th. In mit Salzſäure vermiſchtem Waſſer iſt es weniger auflöslich, und in concentrirter Salzſäure unauflöslich und kann deshalb durch dieſe Säure in bedeutender Menge aus ſeiner Auflöſung in Waſſer niedergeſchlagen werden. In gewöhnlichem Alkohol iſt es nur ſchwer und in abſolutem Alkohol faſt gar nicht auflöslich. Kauſtiſche Baryterde geräth in Salzſäuregas ins Glühen und ſcheint zu brennen, es entſteht, indem Chlor und Baryum in Verbindung treten, aus dem Sauerſtoff der Erde und dem Waſſerſtoff der Säure Waſſer, das an der innern Seite des Glasgefäßes, worin der Verſuch geſchieht, ſich condenſirt. Ätzbaryt, in Chlorgas erhitzt, wird zu Chlorbaryum unter Ausſcheidung eines halben Maßes Sauerſtoffgas. Das Chlorbaryum beſteht aus 56,21 Baryum, 29,03 Chlor und 14,76 Waſſer und iſt alſo aus 1 Atom Baryum und 1 Doppelatom Chlor zuſammengeſetzt; im kryſtalliſirten Zuſtande enthält es noch 2 Atome Waſſer. Im Feuer läßt es ſein Kryſtallwaſſer unter Kniſtern fahren; bei einer bis zum Glühen erhöhten Temperatur kommt es in Fluß, ohne dabei eine Zerſetzung zu erfahren. Nur in der ſtärkſten Weißglühhitze ſcheint es eine theilweiſe Zerſetzung zu erleiden, und ſich dabei etwas Salzſäure zu entbinden. Durch Schwefel ſoll es nach Vogel in der Glühhitze zum Theil in Schwefelbaryum verwandelt werden. Weder das reine Kali, noch das Natrum, noch das Kalkwaſſer zerſetzen die Chlorbaryumauflöſung; vielmehr zerſetzt das Barytwaſſer die übrigen Chlormetalllöſungen.

Das Chlorbaryum iſt nebſt dem ſalpeterſauren und eſſigſ. Baryt das empfindlichſte Reagens auf Schwefelſ., $\frac{1}{128000}$ derſelben wird noch in einer Flüſſigkeit durch die Chlorbaryumlöſung nach einigen Minuten durch eine ſehr leichte Trübung angezeigt. Alle auflöslichen ſchwefelſauren Salze zerlegen daher dieſes Salz, und dieß geſchieht auch durch die Auflöſungen der kohlenſauren, phosphorſauren und bernſteinſauren Salze.

Ein reines Chlorbaryum muß die hier angeführten Eigenſchaften beſitzen; ſeine Auflöſung in deſt. Waſſer darf weder von Schwefelwaſſerſtoffgas oder von Blutlaugenſalz, noch von Ätzammoniak getrübt werden, und wenn durch überſchüßig zugeſetzte Schwefelſ. alle Erde als Schwerſpath ausgefällt worden, ſo darf die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit beim Verdampfen keinen Rückſtand hinterlaſſen. Eine gelbe Farbe der Kryſtalle deutet auf Eiſengehalt, der in der Auflöſung des Salzes durch Gallustinctur oder Blutlauge angezeigt wird. Kupfer ertheilt der Auflöſung eine blaue Farbe und dieſes wird, ſo wie etwa vorhandenes Blei, durch Schwefelwaſſerſtoff braunſchwarz gefällt. Arſenik würde durch dieſes Reagens gelb niedergeſchlagen werden, wenn man vorher der Auflöſung etwas Weinſteinſ. zuſetzte. Geringe Antheile von Braunſtein laſſen ſich daran erkennen, daß der aus der

Auflöſung des Salzes durch Ätzlauge gefällte Präcipitat an der Luft eine bräunliche Farbe annimmt. Werden die Kryſtalle des Chlorbaryums an der Luft feucht, ſo ſind ſie mit Chlorcalcium verunreinigt. Chlorſtrontium wird ſich in dem mit dem Chlorbaryum geſchüttelten Alkohol auflöſen und dieſem die Eigenſchaft ertheilen, mit rother Flamme zu brennen. Kochſalz läßt ſich an der würfligen Form der Kryſtalle erkennen und bleibt in der Auflöſung zurück, wenn durch Schwefelſäure die Baryterde gefällt worden iſt. Buchner (Rep. XLI. S. 402) fand einen käuflichen ſalzſ. Baryt (Chlorbaryum) mit blauſ. Baryt, ſalzſ. Mangan und einem Bleipräparat verunreinigt.

Calcaria muriatica. Murias Calcariae. Chloretum Calcii. Sal ammoniacum fixum. Salzſaure Kalkerde. Chlorcalcium. Fixer Salmiak.

Das Chlorcalcium findet ſich im Meerwaſſer, ſo wie in verſchiedenen Mineralwaſſern und den meiſten Salzſoolen; auch hat man es im Magenſaft der Hunde angetroffen. Als Nebenprodukt wird es bei Bereitung des ätzenden und kohlenſauren Ammoniaks gewonnen. Zum mediziniſchen Gebrauch muß es aus ſeinen Beſtandtheilen direct zuſammengeſetzt werden.

Man löſe weißen Kalkſpath oder gut ausgekochte und gereinigte Auſterſchalen in reiner gewöhnlicher Salzſäure auf, filtrire die Auflöſung und ſtelle ſie alsdann noch mit dem 4ten Theil des aufgelöſten Kalkſpaths oder der Auſterſchalen in Digeſtion, um die etwa zufällig mit aufgelöſte Thonerde und das Eiſenoxyd abzuſondern, welche Ausſcheidung dann vollſtändig erfolgt iſt, wenn die mit Waſſer verdünnte Auflöſung bei der Prüfung mit Gallustinktur nicht mehr ſchwarzbraun gefärbt, ſo wie durch Ätzammoniak nicht ferner mehr getrübt wird. Dann filtrire man die Flüſſigkeit und bringe ſie in einer im warmen Sande ſtehenden Porzellanſchale bis zur Trockenheit. Das trockne Salz iſt, während es noch heiß iſt, in eine trockne Glasflaſche mit enger Mündung zu ſchütten und in derſelben luftdicht verſchloſſen aufzubewahren. Vollkommen chemiſch rein kann das Chlorcalcium nur dann erhalten werden, wenn man es in gewöhnlichem rectifizirtem Alkohol auflöſt, die Auflöſung filtrirt und abermals zur Trockne verdampft. Wenn reine kohlenſaure Kalkerde mit Salzſäure geſättigt wird, ſo verläßt der Sauerſtoff und die Kohlenſ. die Kalkerde, erſtere ſich mit dem Waſſerſtoff der Salzſäure zu Waſſer verbindend, letztere aber gasförmig entweichend, worauf Chlor und Calcium ſich mit einander zu Chlorcalcium verbinden, das in dem Waſſer aufgelöſt bleibt und aus dieſer Auflöſung durch Verdunſten des Waſſers in feſter Form dargeſtellt wird.

Der Rückſtand bei Bereitung des Ätzammoniaks kann auf Chlorcalcium benutzt werden, welches zwar, auf dieſe Weiſe bereitet, nicht in ſo reinem Zuſtande erhalten wird, daß es zum innerlichen Gebrauch tauglich iſt, aber als Entwäſſerungsmittel der geiſtigen und ätheriſchen Flüſſigkeiten recht gut gebraucht werden kann. Dieſer Rückſtand, welcher aus einer Verbindung von

Chlorcalcium, Kalkerde und Waſſer beſteht, wird mit Waſſer übergoſſen und entweder mit Salzſäure geſättigt, oder einige Zeit der Luft ausgeſetzt, damit der überſchüſſige Kalk ſich in kohlenſauren Kalk verwandle; hierauf wird die Auflöſung filtrirt, und zur Trockne verdampft. In dieſem Zuſtande enthält das Chlorcalcium noch einen Antheil Waſſer mit ſich verbunden, welchen es aber, in einem Schmelztiegel oder eiſernen Geſchirr bis zum feurigen Fluß erhitzt, fahren läßt und, in einen eiſernen Mörſer ausgegoſſen, zu einer durchſcheinenden harten Maſſe von ſtrahlig kryſtalliniſchem Gefüge erſtarrt, die ſchnell zerſtoßen und ſogleich in luftdicht verſchloſſenen erwärmten Gläſern (da ſie ſchnell Feuchtigkeit anzieht) an einem trocknen Ort aufbewahrt werden muß. Das bloß bis zur Trockne abgedampfte, zum innern Gebrauch beſtimmte Chlorcalcium erſcheint als ein weißes, an der Luft ſchnell zerfließendes, in Waſſer und Alkohol leicht auflösliches Pulver, das aber in der Rothglühhitze anfangs ſchäumend ſchmilzt und beim fortwährenden Erhitzen ſein Waſſer ganz fahren läßt. Das Chlorcalcium kryſtalliſirt nur ſchwierig. Wird die Auflöſung desſelben bis zur Syrupsdicke concentrirt, ſo ſchießt es, vorzüglich an einem kalten und trocknen Tag, in anſehnlichen ſäulenförmigen, vierſeitigen geſtreiften Kryſtallen an oder erſtarrt auch bloß zu einer verworrenen kryſtalliniſchen Maſſe. Die Kryſtalle ziehen ebenfalls begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließen zum Theil ſchon bei gelinder Wärme in ihrem eigenen Kryſtalliſationswaſſer. Sie beſtehen aus 1 At. Chlorcalcium und 6 At. Waſſer und bringen, mit Eis oder Schnee gemengt, einen ſehr hohen Kältegrad hervor, auch das in Pulverform gebrachte Chlorcalcium, welches bereits ſeinen Antheil Kryſtallwaſſer aufgenommen hat (in welchem Zuſtande es erhalten wird, wenn man das flüſſige Chlorcalcium ſo lange erhitzt, bis es in eine weiße trockne aufgeſchwollene Maſſe verwandelt worden iſt, die man dann ganz fein pulvert und durch ein Flohrſieb ſchlägt, wobei das Salz ſein durch die Hitze ausgetriebenes Kryſtallwaſſer wieder aufnimmt), erzeugt, mit $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ oder höchſtens gleichen Theilen kalten Waſſers übergoſſen, ebenfalls eine ſtarke Kälte; wogegen aber das geſchmolzene Chlorcalcium, wenn es mit Waſſer in Berührung kommt, Kryſtallwaſſer aufnimmt und Wärme erzeugt. Die Auflöſung des Chlorcalciums ſchmeckt ſcharfſalzig und bitter. Sowohl das in Pulverform dargeſtellte, als auch das geſchmolzene Chlorcalcium iſt in Waſſer und Alkohol faſt in allen Verhältniſſen auflöslich; letztere Auflöſung brennt, wenn ſie angezündet wird, mit einer ſchönen gelbrothen Flamme. Es iſt feuerbeſtändig, ſoll aber doch in ſehr ſtarker Weißglühhitze etwas Chlor verlieren. Chlorcalcium abſorbirt Ammoniakgas, ſchwillt dabei auf und zerfällt zu Pulver. Bringt man das ſo geſättigte Chlorcalcium in Chlorgas, ſo entzündet es ſich, und es wird Salzſäure, Stickgas und Salmiak gebildet. Die feuerbeſtändigen Alkalien, die Baryt- und Strontianerde, entziehen dieſem Salze die Säure; kohlenſaure Alkalien fällen daraus die Kalkerde im kohlenſ. Zuſtande. Bringt man eine geſättigte Auflöſung des Chlorcalciums mit einer ebenfalls geſättigten Auflöſung des kohlenſauren Kalis zuſammen, ſo entſteht, indem die neuentſtandenen Salze (Chlorkalium und kohlenſ. Kalkerde) das Waſſer plötzlich

einſaugen, eine gallertartige Gerinnung und bald darauf eine feſte Maſſe, welche Erſcheinung man früher als ein chemiſches Wunderwerk anſtaunte.

Das Chlorcalcium beſteht im waſſerleeren Zuſtande aus 36,65 Calcium und 63,85 Chlor, iſt folglich aus gleichen Atomen Chlor und Calcium zuſammengeſetzt. Wird Chlorcalcium mit Kalkhydrat und Waſſer gekocht, die Flüſſigkeit filtrirt und langſam erkaltet, ſo kryſtalliſirt darin ein Salz in langen, ſchmalen, platten und dünnen Kryſtallen, welches aus 1 At. Chlorcalcium, 3 At. Kalkerde und 15 At. Waſſer beſteht, demnach als ein dreifach baſiſches Chlorcalcium angeſehen werden muß. Dieſe Kryſtalle beſitzen einen ſtark alkaliſchen Geſchmack, reagiren, wie Kalkerde, und werden ſowohl durch Waſſer, als durch Alkohol zerlegt, indem ſich Chlorcalcium mit Hinterlaſſung von Kalkhydrat auflöſt. Wird dieſes Salz geſchmolzen, ſo entſteht eine Maſſe, die, wenn ſie dem Sonnenlichte ausgeſetzt worden, beim Reiben im Dunkeln leuchtet und Hombergs Phosphor genannt wurde. Homberg bemerkte dieſe Eigenſchaft zuerſt, als er den unausgelaugten geſchmolzenen Rückſtand von mit Kalk entmiſchtem Salmiak im Dunkeln zerſtieß. Wenn mit der geſchmolzenen Maſſe eiſerne oder kupferne Stäbe überzogen werden, ſo verbreiten dieſe, wenn man ſie mit einem Eiſen ſtark ritzt, im Dunkeln einen phosphoriſchen Schein.

Das reine Chlorcalcium muß völlig weiß ſeyn, ſich leicht in Waſſer und Alkohol auflöſen, beim Erhitzen kein Ammoniakgas ausgeben, die gefärbten Papiere nicht verändern und weder von Ätzammoniakflüſſigkeit, noch von Schwefelwaſſerſtoff getrübt oder gefällt werden. Ein Eiſengehalt, den ſowohl Ammoniak durch einen gelbrothen, als Blutlauge durch einen blauen Niederſchlag anzeigt, läßt ſich durch Kochen mit Kalk und Kohlenpulver beſeitigen. Kupferoxyd, welches gewöhnlich in dem durchs Auslaugen des Rückſtandes bei Bereitung der Ätzammoniakflüſſigkeit bereiteten Chlorcalcium enthalten iſt, läßt ſich durch Cyaneiſenkalium, welches in der Auflöſung des Salzes einen braunrothen Niederſchlag erzeugt und durch eine in die Auflöſung geſtellte blanke Meſſerklinge, die mit einer Kupferhaut bedeckt wird, nachweiſen.

Das Chlorcalcium wird häufig zur Entwäſſerung des Äthers und Alkohols, ſo wie zum Austrocknen feuchter Gasarten und auch als Reagens auf Sauerkleeſäure angewendet.

Fritſche (Poggend. Ann. XXVIII. 121) hat zwei Doppelſalze beſchrieben, welche das Chlorcalcium einerſeits mit ſauerkleeſaurem, andrerſeits mit eſſigſaurem Kalk bildet. Das aus Chlorcalcium und ſauerkleeſ. Kalk beſtehende Salz kryſtalliſirt aus der Auflöſung des ſauerkleeſauren Kalks in mäßiger concentrirter Salzſäure heraus, und wird durch Waſſer, welches Chlorcalcium auszieht und ſauerkleeſ. Kalk abſcheidet, zerſetzt. Das andere aus Chlorcalcium und eſſigſaurer Kalkerde beſtehende Salz bildet ſich, wenn man gleiche Portionen beider Salze zuſammen in Waſſer auflöſt und die Auflöſung verdunſtet, wobei das Doppelſalz in großen Kryſtallen anſchießt. Es iſt in der Luft unveränderlich und leicht in Waſſer auflöslich.

Chlormagneſium, ſalzſaure Bitter- oder Talkerde kommt in mehreren Mineralwäſſern und Salzſoolen, ſo wie im Meerwaſſer häufig vor; künſtlich entſteht daſſelbe, wenn man kohlenſaure Bittererde in Salzſäure auflöſt und die Auflöſung zur erforderlichen Konſiſtenz verdunſtet, wo es in kleinen nadelförmigen Kryſtallen anſchießt. Wird die Auflöſung des Salzes zur Trockne verdunſtet, ſo entſteht eine gummiähnliche Maſſe. Das kryſtalliſirte Chlormagneſium iſt ſehr leicht auflöslich in Waſſer, zerfließt ſchon an der Luft und gießt man in die geſättigte Auflöſung ſchnell heißes Waſſer, ſo wird eine ſchwammige Maſſe gebildet, die in Salzſäure etwas ſchwierig auflöslich iſt. Fünf Theile Alkohol löſen einen Theil des Salzes auf. In hoher Temperatur zerfällt daſſelbe in Salzſäure und Bittererde. Der Geſchmack des Salzes iſt ſehr bitter, dem Bitterſalz ähnlich; es iſt noch nicht als Arzneimittel angewendet worden. Waſſerfreies Chlormagneſium entſteht, wenn über glühende Bittererde Chlorgas geleitet wird, wo ſich Sauerſtoffgas entbindet, oder wenn man das aus Chlormagneſium und Chlorammonium gebildete Doppelſalz ſo lange glüht, bis keine Dämpfe von Salmiak mehr entſtehen, und der Rückſtand ruhig fließt. Das Chlormagneſium, auf dieſe Art gebildet, ſtellt eine weiße kryſtalliniſche Maſſe dar, die aus glänzenden Blättchen zu beſtehen ſcheint, ſich mit Waſſer ſtärker, als gebrannter Kalk, erhitzt und an der Luft ſchnell zerfließt.

Chloraluminium, ſalzſaure Thon- oder Alaunerde entſteht, wenn man Alaunerde in Salzſäure auflöſt, und die Auflöſung zur Trockne verdunſtet. Dieſes Salz iſt kaum kryſtalliſirbar, ſondern ſtellt entweder eine gummiartige Maſſe oder ein weißes Pulver dar. Sein Geſchmack iſt ſehr zuſammenziehend; es iſt ſehr leicht im Waſſer auflöslich, auch in Alkohol, und die wäſſerige Auflöſung röthet Lakmus und den Veilchenſaft. In anhaltender Glühhitze wird es zerſetzt. Wöhler hat das Chloraluminium waſſerfrei dargeſtellt, indem er reine Alaunerde mit Kohlenpulver, Zucker oder Öl zu einem Teig vermiſchte, dieſen in einem bedeckten Tiegel verkohlte, dann über die in einer Porcellanröhre bis zum Glühen erhitzte, kohlenhaltige Alaunerde einen Strom von getrocknetem Chlorgas leitete, wo ſich das Chloraluminium in dem am andern Ende der Röhre luftdicht angefügten Recipienten in Geſtalt einer blaß grüngelben, grobblättrig kryſtalliniſchen, halbdurchſichtigen Maſſe ſublimirte, die in der Luft ſtark rauchte und ſchnell zerfloß. In Waſſer löſt es ſich mit ſtarker Wärmeentwicklung auf. Mit Schwefelwaſſerſtoffgas geht es eine Vereinigung ein, wenn man letzteres durch eine Retorte leitet, worin Chloraluminium langſam erhitzt wird; es bildet ſich eine theils durchſichtige weiße, perlmutterglänzende, in Kryſtallſchuppen erſcheinende Maſſe, theils eine weiße, geſchmolzene, ſpröde Subſtanz, die an der Luft unter Ausdunſtung von Schwefelwaſſerſtoffgas zerfließt und ſich in Waſſer mit raſcher Entbindung dieſes Gaſes auflöſt. v. Bonsdorf fand, daß Chloraluminium, erhalten durch Auflöſung von Alaunerde in Salzſäure, durch freiwillige Verdunſtung in trockner Luft z. B. in einem geheizten Zimmer bei —15 bis 20

kalter äußerer Luft, in regulären 6ſeitigen Prismen kryſtalliſirte. Im Glühen wird es zerſetzt und in Alaunerde verwandelt, welche die Form der Kryſtalle ganz unverändert beibehält.

Argentum muriaticum. Chloretum argentii. Luna cornea. Chlorſilber, ſalzſaures Silber, Hornſilber.

Das Chlorſilber findet ſich in der Natur als Hornſilber; es wird gebildet, wenn Chlorgas oder wäſſeriges Chlor auf Silber einwirkt, oder wenn ein im Waſſer gelöſtes Silberſalz mit Salzſäure oder einem in Waſſer aufgelöſten Chlormetall in Berührung kommt. Durch Salzſäure verwandelt ſich das Silber nur langſam unter Waſſerſtoffgasentwicklung in Chlorſilber; ſchneller bei Gegenwart von Braunſtein, Arſenikſäure oder einem andern Körper, deſſen Sauerſtoff an den Waſſerſtoff der Salzſäure tritt. Wird ſalzſaures Gas bei Rothglühhitze über Silber, das mit Alaunerde umgeben iſt, geleitet, ſo erfolgt die Zerſetzung des Gaſes viel raſcher, weil die Alaunerde das Chlorſilber abſorbirt, und die Oberfläche des Silbers dadurch immer fort erneuert wird; noch mehr iſt dieß der Fall, wenn man Kochſalz mit der Alaunerde vermengt, weil dieſes eine beſondere Neigung hat, ſich mit dem Chlorſilber zu verbinden.

Das natürliche Chlorſilber (Hornſilber) hat eine graue, grüne oder braune Farbe und findet ſich in regelmäßigen Octaedern kryſtalliſirt; ſein ſp. G. iſt 5,55; das künſtlich aus der Auflöſung des Silberſalpeters mit einer Kochſalzauflöſung gefällte Chlorſilber erſcheint dagegen in weißen käſigen Flocken, die am Lichte ſchnell ſchwarz werden. Es iſt geſchmacklos, faſt unlöslich in Waſſer, wird aber von der Salzſäure aufgelöſt, aus welcher Auflöſung es in octaedriſchen Kryſtallen ſich abſondert. Durch zugegoſſenes Waſſer wird die Auflöſung zerſetzt, und das Chlorſilber fällt heraus. Daſſelbe ſchmilzt ſchon bei einer gelinden Wärme, durchbohrt nach Prouſt (Gehl. Journ. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 509) im Widerſpruch mit der zeitherigen Annahme weder die Tiegel, noch greift es ſie ſonſt an, dringt nicht einmal in ihre Oberfläche und nimmt beim Erkalten die Geſtalt einer grauen, halb durchſichtigen, hornähnlichen Maſſe an, die, wenn ſie dünne iſt, eben ſo biegſam iſt und ſich eben ſo ſchneiden läßt, wie eine Hornplatte, weshalb ſie auch den Namen Hornſilber erhalten hat. Erkaltet das Hornſilber zu dickeren Maſſen, ſo kann es, wie Horn, gedreht, und daraus Doſen verfertigt werden. Im Feuer iſt es nicht flüchtig; nur, wenn es Feuchtigkeit enthält, erhebt ſich mit dem Dunſt derſelben etwas weniges davon. Ätzammoniakflüſſigkeit löſt das Chlorſilber auf. Die Auflöſung kann Jahrelang in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt werden, ohne daß ſie eine Zerſetzung erfährt; erzwingt man aber die Scheidung durch ſelbſt nur geringe Wärme, ſo kann ſich Knallſilber bilden. Suckow beobachtete, daß aus einer Auflöſung von Chlorſilber, welche in einem ſchwachen Überzuge auf eine Porzellantafel aufgetra-

gen war, ſchon nach Verlauf von 3 ſonnenhellen Tagen reduzirtes Silber in Geſtalt zarter Flitter ſich abgeſchieden hatte. Das Chlorſilber wird in der Pharmacie zur Darſtellung des reinen Silbers benutzt, wozu oben beim Artikel Argentum Anleitung gegeben worden iſt. Das dort mit aufgeführte Reductionsverfahren, das Hornſilber mittelſt gebranntem Kalk zu zerlegen, ſcheint das zweckmäßigſte zu ſeyn; es wurde ſchon von Gehlen (d. Jour. für Ch. u. Ph. 1. B. 1806. S. 512 Anmerk.) in Vorſchlag gebracht. Das Chlorſilber verbindet ſich mit dem Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium zu Doppelſalzen, wenn man das friſch gefällte Hornſilber zu den Auflöſungen der genannten Salze ſetzt. Wird die mit Chlorſilber geſättigte Auflöſung von Chlornatrium in der Wärme abgedampft, ſo ſchießen daraus nadelförmige Kryſtalle an, die Chlorſilber enthalten. Mit dem Chlorſilber kann man Meſſing ꝛc. kalt verſilbern. Man mengt 3 Theile reine Pottaſche, 1 Th. Chlorſilber, 1 Theil Kreide und 1 Th. Kochſalz aufs innigſte, polirt die Fläche mit Trippel, feuchtet ſie mit etwas Salzwaſſer an und reibt ein wenig von dem Pulver mit den Fingern darauf ein, bis ſie verſilbert iſt. Dann wird ſie mit einem zarten Lappen abgerieben. In der Rothglühhitze wird das Hornſilber durch Waſſerſtoffgas reducirt.

Daß das Hornſilber ſich, dem Lichte ausgeſetzt, färbt, wurde ſchon einmal erwähnt; nach Dulk äußert das ungefärbte Licht die ſtärkſte reduzirende Kraft; dieſe nimmt aber bei dem gefärbten Lichte durch violett, grün, roth allmählig ab; wird es in ſchwarz angeſtrichenen Gläſern aufbewahrt, ſo bleibt die weiße Farbe des Chlorſilbers ungeändert. Das geſchwärzte Hornſilber iſt in Ätzammoniak bis auf einen ſchwarzen, pulvrigen, metalliſchen Rückſtand löslich; aus der Löſung fällt Salpeterſ. unverändertes Chlorſilber. Salpeterſäure löſt aus dem geſchwärzten Chlorſilber die ſchwarzen Theile auf, ſo daß die Löſung durch Salzſäure getrübt wird, und läßt weißes Chlorſilber zurück. Das geſchwärzte Chlorſilber ſcheint demnach ein Gemenge von unverändertem Chlorſilber und metalliſchem Silber zu ſeyn. Wetzlar hielt die ſchwarze Subſtanz, die ſich beim Einwirken des Sonnenlichts auf Chlorſilber bildet, für eine Verbindung von Silber mit weniger Chlor, alſo für ein Silberchlorür und beobachtete, daß Blattſilber, mit Eiſen oder Kupferchlorid übergoſſen, augenblicklich in dieſelbe ſchwarze Subſtanz verwandelt werde. Dulk zeigte indeſſen, daß dieſes angebliche Silberchlorür nichts, als metalliſches Silber mit einer dünnen Rinde von Chlorſilber überzogen ſey, welche ſie bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Einwirkung der Salpeterſäure ſchützt, daß aber die Salpeterſäure bei Anwendung von Wärme daraus Silber aufnehme und ſchwach bräunlich roth gefärbtes Chlorſilber zurücklaſſe. Cavalier's künſtlich dargeſtelltes violettes Chlorſilber (indem man in eine Auflöſung des Chlorſilbers in Ammoniak einen Strom von Chlorgas eintreten läßt, wo anfänglich die nehmlichen Erſcheinungen ſtatt finden, als wenn Chlor in reine Ammoniakflüſſigkeit einſtrömt, ſpäter aber ein anfangs graulicher Niederſchlag, der zuletzt mit einer deutlichen violetten Farbe erſcheint, ſich abſcheidet) iſt ſeiner Zuſammenſetzung nach allerdings unverändertes Chlor-

ſilber und nur dem Cohäſionszuſtande nach verſchieden. Bei zu ſtarkem Trocknen ſoll das Chlorſilber etwas Salzſäure ausgeben. Friſch gefälltes Chlorſilber wurde mit reinem W. abgewaſchen und im Dunkeln wohl getrocknet. Ans Licht gebracht, erhielt es ſaure Reaction und röthete Lakmus beim Erhitzen. Als ein Theil unter Ausſchluß des Lichts in einer Retorte erhitzt wurde, ging bloß W. über und das Chlorid verlor keine Säure. Im Dunkeln kann man alſo Chlorſilber bei 300 F. trocknen, ohne daß Säure entweicht. Erhitzt man das trockne, weiße Chlorſilber in einer Röhre, ſo gibt es im Moment des Schmelzens, wo es dunkel wird, eine zur Röthung des Lakmus hinreichende Menge Säure aus, wobei aber das Chlorſilber noch nicht 0,01 Gran am Gewicht verliert.

Aurum muriaticum. Chloretum auri. Salzſaures Gold. Goldchlorid. Chlorgold.

Das Goldchlorid bildet ſich beim Erhitzen des fein zertheilten Goldes (Goldblättchen, gefälltes Gold) in Chlorgas, ſo wie beim Auflöſen deſſelben in Königswaſſer, oder wenn man Goldoxyd in Salzſäure auflöſt. Nach Prouſt (Gehl. Journ. für Ch. u. Ph. 1. B. S. 484) wird das durch Eiſenvitriol aus dem Chlorgold gefällte höchſt fein zertheilte metalliſche Gold in kochender Salzſäure unter Waſſerſtoffgas-Entwicklung merklich aufgelöſt und Chlorgold gebildet.

Man bereitet das Chlorgold auf folgende Art: 1 Th. ausgeprägtes reines Gold, welches auf dem Ambos zu dünnem Blech ausgeſchlagen worden, wird zerſchnitten, in einem kleinen Glaskolben mit 4 Th. Königswaſſer (aus 3 Th. Salzſäure und 1 Th. Salpeterſ. beſtehend) übergoſſen und damit ſo lange erwärmt, bis es völlig aufgelöſt iſt. Damit das Goldchlorid leicht kryſtalliſire, iſt es gut, Gold im Überſchuſſe in die Auflöſung zu thun, und dieſer ſo lange kleine Portionen Salzſäure zuzuſetzen, bis kein weiterer Angriff mehr genommen werden kann. Durch dieſen Handgriff erſchöpft man die Salpeterſäure ſo, daß endlich nichts von ihr, welche das Kryſtalliſiren ſtören könnte, zurückbleibt. Am leichteſten löſt ſich das aus der Goldauflöſung durch reinen Eiſenvitriol gefällte chemiſch reine Goldpulver auf. War in dem Golde Silber enthalten, ſo bleibt dieſes als Chlorſilber unaufgelöſt zurück. Die ſo erhaltene (von dem Chlorſilber durch behutſames Abgießen getrennte) Goldauflöſung wird bei gelinder Wärme in einem Glas- oder Porcellanſchälchen ſo weit abgedampft, bis die gelbe Farbe verſchwunden iſt und ſtatt derſelben die Flüſſigkeit eine dunkelrubinrothe Farbe angenommen hat, ſich auch etwas Chlor zu entwickeln anfängt. So weit verdunſtet, geſteht das Goldchlorid beim Erkalten zu einer dunkelrothen kryſtalliniſchen Maſſe, die an der Luft ſehr ſchnell Feuchtigkeit anzieht und nur ſchwer trocken zu erhalten iſt. Verdunſtet man die Goldauflöſung nur bis zur ſchwachen Syrupsdicke, ſo kryſtalliſirt daraus ſalzſaures Goldchlorid in langen, hellgelben Nadeln.

Das Königswaſſer wirkt nur wegen ſeines Chlorgehalts auflöſend auf das Gold; es entſteht Chlorgold, welches in dem Waſſer des Königswaſſers

aufgelöſt bleibt und ſich beim Verdunſten in feſter Form ausſcheidet. Freie Salpeterſäure hindert die Kryſtalliſation, und wenn noch überſchüſſige Salzſäure vorhanden iſt, geht dieſe in chemiſche Verbindung mit dem Chlorgold und kryſtalliſirt mit dieſem zu ſalzſaurem Goldchlorid; durch weiter fortgeſetztes Verdunſten der Goldauflöſung wird aber die Salzſäure verflüchtigt, ſo daß nur reines Goldchlorid zurückbleibt. Auch das kryſtalliſirte ſalzſaure Goldchlorid gibt, in gelinder Wärme geſchmolzen, leicht Salzſäure und Waſſer aus und verwandelt ſich in neutrales Goldoxyd.

Das Goldſalz (ſowohl das neutrale Goldchlorid, als das ſalzſaure Goldchlorid) iſt ſo leicht zerfließbar, daß es oft im Sommer des Morgens zerfließt, gegen Abend aber wieder kryſtalliſirt und mit dieſer Abwechſelung ſo lange anhält, als die Wärme dauert. Das neutrale Goldchlorid erſcheint als eine dunkele, rubinrothe Salzmaſſe, die in Waſſer leicht auflöslich iſt und eine rothbraune Flüſſigkeit darſtellt. Wird es einige Zeit unter fleißigem Umrühren der Temperatur ausgeſetzt, bei welcher Zinn ſchmilzt, ſo entläßt es nach und nach ſo viel Chlor, daß es in Goldchlorür verwandelt wird, welches eine weiße, etwas gelbliche Salzmaſſe darſtellt, die ſich nicht in Waſſer auflöſt, von dieſem aber allmählig in Gold und Goldchlorür zerſetzt wird. In ſtärkerer Hitze entwickelt es reichlich Chlor, und Gold bleibt matt und ſchwammig zurück, wobei etwas weniges Goldchlorid ſich mit den Chlordämpfen verflüchtigt. Das Goldſalz hat einen etwas herben, mit Bitterkeit gemiſchten Geſchmack, jedoch ohne jenen metalliſchen Nachgeſchmack, welcher die Auflöſungen des Kupfers, Silbers ꝛc. ſo unangenehm macht. Der Alkohol löſt das Goldchlorid vollkommen auf, desgleichen auch der Äther. Wird letzterer mit der Goldauflöſung geſchüttelt, ſo nimmt er das Goldchlorid daraus auf mit Zurücklaſſung der Salpeterſäure. Die Auflöſung des Goldſalzes war früher unter dem Namen Tinctura auri officinell; jetzt wird ſie nur noch zum Vergolden polirter Stahlarbeiten angewendet (ſiehe jedoch hierüber Prouſt am angef. Ort S. 481). In den ätheriſchen Ölen iſt das Goldchlorid gleichfalls auflöslich. Die Auflöſungen des Goldchlorids werden durch das Licht nach und nach zerſetzt, wobei ſich das Gold metalliſch ausſcheidet, und das Chlor in Salzſäure verwandelt wird. Die Goldauflöſung erleidet durch Phosphor, durch Eiſenoxydulſalze, ſo wie durch die meiſten Metalle eine Zerſetzung, die metalliſches Gold im fein zertheilten Zuſtande fällen. Die Goldauflöſung wird ferner von den meiſten Pflanzenſtoffen gefällt; mehrere Farbſtoffe verbinden ſich dabei mit dem Golde, mit dieſem geſättigte ſchöne Purpurlacke darſtellend. Auch Pflanzenſäuren, beſonders aber Sauerkleeſäure und deren Salze wirken auf das Goldchlorid, das Gold daraus metalliſch abſcheidend. Geſchieht dieſe Reduktion durch Einfluß des Lichts, ſo bietet ſich überdieß dabei die ſchöne Erſcheinung einer gleichförmigen Vergoldung der innern Oberfläche des Glaſes und mit dieſer zugleich die ſchöne meergrüne Färbung des durchgehenden Lichtes dar. Bei dieſer Reaction der Sauerkleeſäure auf die Goldauflöſung erfolgt Waſſerzerſetzung, und die Sauerkleeſäure wird durch den Sauerſtoff des Waſſers unter Mitwirkung gelinder Wärme faſt augen-

blicklich in Kohlenſäure, und das Chlor durch den Waſſerſtoff in Salzſäure verwandelt.

Freie Ameiſenſäure zerſetzt die Goldauflöſung auch beim Sieden nicht, indem ſich die Ameiſenſäure allmählig verflüchtigt, ohne die geringſte Spur Metall abzuſcheiden. Ameiſenſaures Natrum dagegen ſchlägt die Goldauflöſung nieder, theils in metalliſchen Blättchen, theils in Pulverform. Auch die weinſteinſauren Salze fällen das Gold metalliſch aus ſeinen Auflöſungen. Gallustinktur färbt die Goldauflöſung erſt braun, dann purpurroth, und fällt dann metalliſches Gold. Schwefelwaſſerſtoffgas fällt Schwefelgold in dunkelbraunen Flocken. Vitriolöl fällt aus der concentrirten Auflöſung rothes Goldchlorür, und wenn die Erhitzung damit bis auf 150 ſteigt, erfolgt reichliche Chlorentbindung, und gelbes Goldchlorür ſchlägt ſich nieder. Auf Zuſatz des Zinnchlorürs zur Goldauflöſung entſteht Goldpurpur (ſ. Aurum). Ammoniak ſchlägt Knallgold nieder, und die feuerbeſtändigen Alkalien, alkaliſchen Erden und mehrere Metalloxyde erzeugen Niederſchläge, die mehr oder weniger reines Goldoxyd ſind (ſ. Aurum).

Das kryſtalliſirte ſalzſaure Goldchlorid löſt ſich im Waſſer zu einer ſatt zitronengelben Flüſſigkeit auf, welche, wie die Auflöſung des neutralen Goldchlorids, die Haut und andere thieriſche Stoffe purpurroth färbt. Die Auflöſung des ſalzſauren Goldchlorids verhält ſich übrigens der Auflöſung des neutralen Goldchlorids ſo ziemlich gleich, nur erfolgt die Reduktion des Goldes durch mehrere organiſche Körper ſchwieriger oder gar nicht. Wenn leinene Tücher in die Goldauflöſung getaucht und, nachdem ſie getrocknet worden, zu Zunder verbrannt werden, ſo kann man damit ſilberne Arbeiten, die mit dieſem naßgemachten Zunder gerieben und nachher mit Blutſtein polirt werden, vergolden.

Die Reinheit des Goldchlorids iſt an ſeinem Verhalten in hoher Temperatur, in welcher es ſich nehmlich vollſtändig und mit Entwicklung von Chlorgas zu Gold reduziren muß, zu erkennen. Das im Rückſtand bleibende Gold iſt dann, wie oben bei Aurum angegeben worden, auf ſeine Reinheit weiter zu prüfen.

Aurum muriaticum natronatum. Chloretum auri cum chloreto natrii. Fignirtes Goldſalz. Natriumgoldchlorid.

Das Goldchlorid verbindet ſich mit dem Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium in beſtimmten Verhältniſſen zu Doppelchloriden, welche leicht kryſtalliſirbar und an der Luft beſtändig ſind. Das Natriumgoldchlorid iſt, mit Kochſalz vermengt, unter dem officinellen Namen Aurum muriaticum als Arzneimittel aufgenommen worden; es wird nach der preuß. Pharmac. auf die Weiſe bereitet, daß man 6 Theile Gold in Königswaſſer auflöſt, die Auflöſung mit 10 Theilen gereinigtem Kochſalz verſetzt und das Ganze in einem Glas- oder Porzellanſchälchen zur Trockne verdunſtet. Damit dieſes

Salz nicht mit ſalpeterſaurem Natrum verunreinigt werde, iſt es am zweckmäßigſten, die Goldauflöſung erſt für ſich bis zur Trockne abzudampfen, dann das trockne Salz in deſt. Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung mit der vorgeſchriebenen Menge Kochſalz zu vermiſchen und wieder bis zur Trockne zu verdunſten. Das erhaltene gelbe Pulver muß an der Luft trocken bleiben, ſich leicht und vollſtändig im Waſſer auflöſen, und die Auflöſung darf von Kaliumeiſencyanür weder blau, noch braunroth gefärbt oder gefällt werden. Den Goldgehalt dieſes Präparats kann man dadurch finden, daß man daſſelbe im Waſſer auflöſt, daraus mit einer Auflöſung von reinem ſchwefelſaurem Eiſenorydul das Gold präcipitirt, mit Waſſer auswäſcht und trocknet. Wird das Salz bis zum Glühen erhitzt, der geglühte Rückſtand mit Waſſer ausgewaſchen, ſo bleibt das Gold zurück und kann nach dem Trocknen gewogen werden. Das reine Natriumgoldchlorid wird erhalten, wenn man 4 Th. Gold in Königswaſſer auflöſt, die Auflöſung zur Trockne verdampft, den Rückſtand in 8 Th. Waſſer auflöſt, 1 Theil Kochſalz hinzuſetzt, dann bis auf 4 Theile abraucht und die Flüſſigkeit erkalten läßt. Das Salz kryſtalliſirt in orangefarbenen langen 4ſeitigen Prismen, die an der Luft beſtändig ſind, beim Erhitzen zuerſt Waſſer verlieren, dann ſchmelzen, aber zur gänzlichen Reduktion des Goldes ein langanhaltendes Glühen erfordern.

Cuprum muriaticum. (Chloretum cupri.) Chlorkupfer.

Das Kupfer verbindet ſich mit dem Chlor in 2 Verhältniſſen zu einfachem Chlorkupfer (Kupferchlorür) und zu doppeltem Chlorkupfer (Kupferchlorid). Die Salzſäure hat auf das metalliſche Kupfer bei abgehaltenem Luftzutritt keine Einwirkung; findet aber dieſer ſtatt, und iſt die Säure concentrirt, ſo erfolgt unter Mitwirkung von Wärme die Auflöſung des Kupfers mit Leichtigkeit, die Säure wird zerſetzt, und indem das Chlor mit dem Kupfer in Verbindung tritt, entbindet ſich ihr Waſſerſtoff gasförmig. Bei überſchüſſigem Kupfer bildet ſich Kupferchlorür, ſalzſaures Kupferorydul (Cuprum muriaticum oxydulatum); bei ſo viel Salzſäure aber, daß alles Kupfer aufgelöſt wird, entſteht Kupferchlorid, ſalzſaures Kupferoryd (Cuprum muriaticum oxydatum).

Das Kupferchlorür, welches man auf die erwähnte Weiſe durch Erhitzen der Salzſäure mit überſchüſſigem Kupfer, oder durch Digeriren der Kupferchloridlöſung mit Kupferfeile, oder durch ſtarkes Erhitzen des feſten Kupferchlorids darſtellen kann, iſt ein weißes, im Waſſer kaum lösliches Pulver, welches vor dem Glühen ſchmilzt und beim langſamen Erkalten zu einer gelben kryſtalliniſchen, beim ſchnellen Abkühlen zu einer braunen harzähnlichen Maſſe, (Resina cupri) erſtarrt, in wäſſeriger Salzſ. ſich auflöſt, bei Zutritt der Luft aber unter Abſcheidung von Oxyd in Kupferchlorid übergeht. Das Kupferchlorür entzieht im aufgelöſten Zuſtande vielen Chlorverbindungen Chlor,

fällt deshalb aus der Goldauflöſung metalliſches Gold und aus der Queckſilberſublimatlöſung Calomel. Es iſt nicht officinell.

Kupferchlorid wird beim Verbrennen von fein zertheiltem Kupfer in Chlorgas, welches durch Selbſtentzündung und mit rother Lichtentwicklung ſtatt findet, gebildet. Auf naſſem Wege erhält man es durch Auflöſen des Kupfers oder Kupferoxyds in Salzſäure, Verdunſten der Auflöſung und Kryſtalliſiren in ſmaragdgrünen 4ſeitigen Säulen oder in feinen Nadeln. Das durchs Verbrennen in Chlorgas gebildete Chlorkupfer iſt ein gelbes Pulver. Das Kupferchlorid hat einen ausnehmend ſcharfen und kauſtiſchen Geſchmack, zerfließt an der Luft, iſt im Waſſer und Alkohol leicht auflöslich, welche Auflöſung eine ſchöngrüne Farbe beſitzt, bei mehrerer Verdünnung jedoch hellblau wird, läßt beim gelinden Erhitzen ſein Kryſtallwaſſer fahren und verwandelt ſich bei nachherigem Schmelzen unter Chlorentwicklung in Kupferchlorür. Wenn Kupfervitr. und Chlorcalcium (trocken oder nur ſchwach feucht) zuſammen in einem Mörſer pulveriſirt werden, ſo entſteht Kupferchlorid von dunkelgelber oder gelblichbrauner Farbe; bei Zuſatz weniger Tropfen W. ändert ſich das Gelb ſchnell in Hellgrün, welches bei ſucceſſiv vermehrtem Waſſerzuſatz in Grünlichblau, Himmelblau und endlich Farbloſigkeit übergeht. Verdampft man das W. durch Hitze, ſo treten dieſelben Erſcheinungen in umgekehrter Folge wieder ein. Aus der Auflöſung dieſes Salzes wird durch Zuſatz von wenig Kali ein grünes, beim Erhitzen braun werdendes baſiſches Kupferchlorid gefällt. Dieſes baſiſche Salz, welches in der Natur als Salzkupfererz vorkommt und mit Quarzſand den in Peru unter dem Namen Arenilla gebräuchlichen Streuſand bildet, macht auch einen Beſtandtheil des Braunſchweiger Grün aus.

Ein aus Kupferchlorid und Chlorammonium beſtehendes Doppelſalz iſt früher unter dem Namen Flores salis ammoniaci venerei, Ens Veneris als Arzneimittel im Gebrauch geweſen. Es kann auf die Weiſe dargeſtellt werden, daß man 1 Theil Kupfer in Königswaſſer auflöſt, mit 12 Theilen Salmiak verſetzt, zur Trockne verdunſtet und das erhaltene Gemeng auf gleiche Weiſe, wie beim Eiſenſalmiak angegeben werden wird, der Sublimation unterwirft; oder man vermengt Salmiak mit $\frac{1}{24}$ Kupferoxyd und ſublimirt, wo erſt etwas Ammoniak übergeht, und dann der Kupferſalmiak als ein grünlichblauer Sublimat aufſteigt.

Das Kupferchloridammonium wurde vor einiger Zeit von Beiſer und Köchlin als ein innerliches Arzneimittel empfohlen und durch Verſetzen der Kupferoxydammoniaklöſung mit ſo viel Salzſäure, daß der anfangs entſtandene Niederſchlag wieder verſchwindet, und die Flüſſigkeit eine grüne Farbe hat, bereitet. Buchner (Rep. 7. B. S. 167) gab ſpäter folgende beſtimmte Vorſchrift: 35 Gran trockneſ kohlenſaures Kupferoxyd (durch Fällen einer Kupferſalzlöſung mit kohlenſ. Kali bereitet) werden in verdünnter Salzſäure aufgelöſt, die neutrale Auflöſung wird mit einer Unze Salmiak und ſo viel Waſſer verſetzt, daß das Ganze 5 Unzen beträgt, welche den Liquor cupri

ammoniato-muriatici darſtellen. 2 Drachmen davon, mit 20 Unzen Waſſer verdünnt, geben die Aqua antimiasmatica Koechlini.

Das blaue Augenwaſſer (Aqua ophthalmica Sapphirina, coerulea) beſteht aus Chlorkupfer und Salmiak. Man ſetzt daſſelbe entweder aus 12 Unzen Kalkwaſſer und 1 Qtl. Salmiak zuſammen und ſtellt dieſe Miſchung in einem kupfernen Gefäß ſo lange hin, bis ſie blau iſt, oder man löſt in 12 Unzen Kalkwaſſer 1 Qtl. Salmiak und 5 Gran Grünſpan auf.

Ferrum muriaticum. Chloretum ferri. Chloreiſen. Salzſaures Eiſen.

Das Eiſen verbindet ſich mit dem Chlor ſehr begierig, und ein in Chlorgas erhitzter Eiſendraht verglimmt ſchnell. Es ſind zwei Verbindungen des Eiſens mit Chlor bekannt, das Eiſenchlorür und das Eiſenchlorid. Von der Salzſäure wird das Eiſen mit großer Lebhaftigkeit und unter Entwicklung von viel Waſſerſtoffgas aufgelöſt. Auch die Eiſenoxyde werden von der Salzſäure leichter, als von jeder andern Säure aufgelöſt.

Das Eiſenchlorür, ſalzſaure Eiſenoxydul (Ferrum muriaticum oxydulatum. Sal ferri) wird erhalten, entweder indem man über in einer Röhre glühenden Eiſendraht ſalzſaures Gas leitet, oder indem man Salzſäure auf überſchüſſiges Eiſen wirken läßt. Man ſtellt es gewöhnlich auf die Weiſe dar, daß man eine beliebige Menge Eiſenfeile oder reines Eiſen in Stücken (z. B. Nägel) mit Salzſäure übergießt und, wenn die Einwirkung der Säure nur noch ſchwach iſt, ſie durch Wärme unterſtützt. Die Auflöſung wird hierauf nach Bonsdorf (Pogg. Annal. XXXI. S. 89) in einem mit enger Mündung verſehenen gläſernen Kolben mit einem Überſchuß von Eiſenfeile ſo lange gekocht, bis ſie vollkommen neutral und hinlänglich concentrirt geworden iſt. Wenn dieſer Zeitpunkt eintritt, ſo fängt die Auflöſung an zu ſchäumen, weshalb das Feuer jetzt ſehr vorſichtig zu leiten iſt, die Farbe der Auflöſ. wird bräunlichgrau, öfters auch ſpäterhin licht= oder weißlichgrau (vermöge Bildung eines noch nicht genau unterſuchten Niederſchlags, vielleicht waſſerfreien Chlorürs). Man filtrirt die Flüſſigkeit durch einen Trichter mit möglichſt enger Spitze, nach zuvoriger Befeuchtung des Filters mit Waſſer, läßt aber erſt eine kleine Portion der Aufl. für ſich durchgehen, um das Waſſer, womit das Filtrum befeuchtet iſt, aufzunehmen, damit es bei der Leichtauflöslichkeit des Salzes die Kryſtalliſation nicht erſchwere, und fängt nachher das Übrige in einer mit wenigen Tropfen Salzſäure befeuchteten Schale auf. Durch die wenige freie Salzſäure wird die Entſtehung des Chlorids verhindert, und nach dem Erkalten kryſtalliſirt das Eiſenchlorür als neutrales Salz. Die Kryſtalle bringt man hierauf auf einen Trichter, in welchen man ein Stück Filtrirpapier bei der Spitze eingeſetzt hat, legt, gleich nachdem die Flüſſigkeit abgefloſſen iſt, das Salz auf Löſchpapier heraus, bedeckt es mit dergleichen Papier, rollt es darin hin und her, vertauſcht dieſes mit einem neuen, und wenn dieß nur noch wenig feucht wird, trocknet man das Salz vollends in einem

Trockenofen von etwa 30—40° unter Umrühren oder im Sonnenſchein. Das ſo dargeſtellte Eiſenchlorür iſt ſchön lichtblau, noch weniger ins Grüne ziehend, als das ſchwefelſ. Salz, an der Luft aber ſehr bald oberflächlich grasgrün werdend und ſich gelblich braun trübend, kryſtalliſirt als ſchiefe rhombiſche Säule, welche die Grundform zu ſeyn ſcheint, bildet aber am häufigſten eine 6ſeitige Säule, öfters ganz flach, ſo daß ſie tafelartig erſcheint. In einer durch Schwefelſ. getrockneten Luft verwittern die Kryſtalle ſchnell unter Bedeckung mit weißem Pulver. Das kryſtalliſirte Salz enthält 36,05 PC. Waſſer.

Die Aufbewahrung des Salzes iſt, wenn man es nicht abſolut vor der Luft ſchützen kann, etwas ſchwer; doch ſcheint es, wenn es aus einer ſauren Auflöſ. angeſchoſſen und in gelinder Wärme ſchleunigſt getrocknet iſt, auch alle Feuchtigkeit, d. h. die Gegenwart der Mutterlauge vollſtändig vermieden wird, ſich in wohl verſchloſſenen Gefäßen ziemlich gut aufbewahren zu laſſen. Am beſten halten ſich die Kryſtalle, wenn ſie gut getrocknet, mit einer kleinen verwitterten Portion derſelben in dem Gefäße gemiſcht werden, wo durch den verwitterten Theil das Übrige geſchützt iſt.

Wird die Auflöſung des Eiſenchlorürs über Feuer bis zur Trockne verdunſtet, ſo erleidet das Salz faſt immer eine theilweiſe Zerſetzung, indem ſich Oxyd daraus niederſchlägt und Salzſäure entweicht. Kor (Phar. Z. 1835 Nro. 9) ſchlägt vor, die Salzauflöſung in einer Glasflaſche im Sandbade bis zu dem Punkt abzudampfen, wo ein Tropfen der Auflöſung, auf einen kalten Körper gebracht, erſtarrt, dann die Flaſche vom Feuer zu nehmen und, ſobald ſich keine Dämpfe mehr zeigen, ſorgfältig zu ſchließen; die Maſſe erſtarrt nun ohne Zutritt der Luft und wird nach dem Erkalten in Stücken zerſchlagen. Das trockne Salz erſcheint dann auf dem Bruche kryſtalliniſch, mehr ſchwärzlich, als roth und iſt in Waſſer völlig löslich. Nach der Pr. Ph. ſoll die ſalzſaure Eiſenlöſung bis zur Trockne verdampft, und die trockne ſalzig grünliche Maſſe in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Beim Zuſammenkommen des Eiſens mit Salzſäure zieht das Chlor der letztern das Eiſen an, ſich damit zu Eiſenchlorür verbindend, während der 2te Beſtandtheil der Salzſ., der Waſſerſtoff, gasförmig entweicht. So lange nun metalliſches Eiſen im Überſchuß vorhanden iſt, kann ſich nur einfach Chloreiſen bilden; im entgegengeſetzten Fall entſteht aber Eiſenchlorid, d. h. eine Verbindung des Eiſens mit $1\frac{1}{2}$ At. Chlor. Das waſſerfreie Eiſenchlorür erſcheint entweder in weißen, zarten, atlasglänzenden Blättchen, oder, wiewohl etwas unrein, als eine feſte, grau und buntfleckige Maſſe von blättrigem Gefüge. Es ſchmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt ſich in verſchloſſenen Gefäßen erſt bei ſtarker Weißglühhitze, bei Zutritt der Luft aber ſchon in der Rothglühhitze, wobei es ſich aber in Eiſenchlorid und Eiſenoxyd (eigentlich baſiſches Eiſenchlorid) verwandelt. Das Eiſenchlorür iſt in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich; letztere Auflöſung brennt angezündet mit weißer glänzender Flamme. Es kryſtalliſirt aus ſeiner Auflöſung in der oben beſchrie-

benen Form; beſitzen die Kryſtalle eine grüne Farbe, ſo deutet dieß ſchon auf eine oberflächliche Zerſetzung in Oxyd und Chlorid. Der Geſchmack des Salzes iſt herb tintenhaft. Sowohl das trockne Salz, als die Auflöſung ziehen aus der Luft ſchnell Sauerſtoff an; letztere färbt ſich braungelb, ſetzt ein baſiſches Salz ab und geht theilweiſe in Eiſenchloridlöſung über. Das Eiſenchlorür beſteht aus 1 At. Chlor und 1 At. Eiſen; im kryſtalliſirten Zuſtande enthält es noch 4 At. Waſſer.

Im reinen Zuſtande muß ſich das Eiſenchlorür vollkommen in Waſſer auflöſen; hat es aber ſchon eine theilweiſe Zerſetzung erfahren, ſo iſt es nicht ganz darin löslich, indem das baſiſche Salz von der entſtandenen Eiſenchlorürlöſung nicht aufgenommen wird. Trennt man aber das baſiſche Salz von der überſtehenden Salzauflöſung mittelſt eines Filters, ſo iſt es dann in vielem reinem Waſſer löslich. Reine und kohlenſaure Alkalien fällen aus der Löſung des Eiſenchlorürs einen weißen, ſchnell grün, dann braun werdenden Niederſchlag; enthält das Chlorür aber Chlorid beigemengt, ſo erſcheint der Präcipitat gleich anfangs mehr oder minder gelbbraun gefärbt. Gallustinktur bewirkt anfangs keine Veränderung in der Auflöſung des reinen Chlorürs; durch Einwirkung der Luft aber entſteht, indem ſich Chloridſalz erzeugt, bald ein blauſchwarzer Niederſchlag. Eine Auflöſung von 1 Theil Eiſenchlorür in 7 Theilen rectifizirten Weingeiſt iſt officinell und bekannt unter dem Namen Tinctura ferri muriatici oxydulati. Dieſe Tinktur muß, ſorgfältig gegen den Zutritt der Luft geſchützt, in kleinen Gläſern aufbewahrt werden; denn ſonſt erleidet ſie durch den Sauerſtoff der Luft, der vom Alkohol in größerer Menge, als vom Waſſer, abſorbirt wird, eine Zerſetzung.

Dr. Schmieder in Caſſel (Allg. Anz. d. D. 1832. S. 221) bemerkte bei dem Abdampfen des Eiſenchlorürs, daß ſich in dem Zeitpunkt, wo ſich die Oberfläche der Flüſſigkeit mit einer Salzrinde überzieht, ein eigenthümlicher Geruch entwickelt, welcher, wenn man die Rinde immer zerbricht, bis zum völligen Erſtarren der Maſſe zunimmt. Dieſer Geruch, das Mittel zwiſchen dem Geruch des Lindenblüthenhonigs und dem des weſtindiſchen Syrups haltend, hört auf, wenn das Salz zu Staub zerfällt, kehrt aber zurück, wenn der Staub wieder mit Waſſer benetzt, und die Schale erwärmt wird. Beim wiederholten Aufweichen und Abdampfen vermindert ſich der Geruch und wird, ſo wie das Chlorür in Chlorid übergeht, ſaffranartig, zuletzt ſauer. Man verdünnt zur Darſtellung dieſes Salzes die geſättigte, von noch ungelöſt gebliebenem Eiſen filtrirte Löſung des Eiſenchlorürs mit 1 Th. deſt. W., dampft ſie ſofort in einem verſchloſſenen Kochofen in einer Porzellanſchale bis zum Eintritt des Honiggeruchs ab und hebt ſie ſogleich in luftdicht verſchloſſenen Gefäßen auf. Das Einathmen des erwähnten Aroms bewirkt einen wochenlange anhaltenden ſüßen Geſchmack im Munde, ſtärkt die angegriffene Bruſt und gereicht vorzüglich nach ſtarkem und vielem Sprechen ſehr zur Erquickung. Schmieder vermuthet, daß dieſes Aroma Muriumhaltiges Waſſerſtoffgas ſey; was verſteht aber derſelbe unter dieſem Gas?

Ferrum muriaticum oxydatum. Sesquichloretum ferri. Salzſaures Eiſenoxyd. Eiſenchlorid.

Das Eiſenchlorid wird erhalten durch Erhitzen von Eiſendraht oder fein zertheiltem Eiſen in Chlorgas, wobei ſich daſſelbe an den kältern Stellen des Gefäßes kryſtalliniſch anlegt; es erſcheint hiebei anfangs in kleinen kryſtalliniſchen, mit den Farben des Regenbogens ſpielenden Blättchen, die ſich nach und nach an den höhern kältern Theilen des Gefäßes zu einer lockern, ſtahlgrünglänzenden Maſſe vereinigen. Es erzeugt ſich ferner beim Behandeln des Eiſenchlorürs mit Salpeterſäure, dann beim Auflöſen des Eiſenoxyds in Salzſäure und, wenn man waſſerleeres Eiſenchlorür beim Zutritt der Luft der Sublimationshitze ausſetzt. Letztere Methode iſt die gewöhnlichſte. Man füllt mit dem zur ſtaubigen Trockne gebrachten Eiſenchlorür eine mit einem weiten, geraden, nicht zu kurzen Halſe verſehene, gläſerne Retorte bis drei Viertel voll an und legt dieſe, mit dem Halſe etwas geneigt, ins Sandbad. Es wird nun ein zuerſt mäßiges Feuer, dann aber nach und nach ein Sublimatsfeuer gegeben, wobei anfangs etwas eiſenchloridhaltige Salzſäure dunſtförmig und tropfbarflüſſig übergeht, die man in einen an die Retorte unlutirt angefügten Kolben auffangen kann. Sobald aber an der Mündung des Retortenhalſes dunkelgoldgelbe Tropfen erſcheinen, iſt die Vorlage wegzunehmen, und es wird nun, wenn die Kapelle roth glüht, das Retortengewölbe mit den mannigfachſten Farbennüançen des Regenbogens oder Pfauenſchwanzes zu ſpielen anfangen, wodurch ſich das nun vor ſich gehende Aufſteigen des Eiſenſublimats zu erkennen gibt. Bemerkt man nun beim Hineinſehen in den Retortenhals, daß bei gleich ſtarker Glühhitze ſich dieſe Erſcheinungen vermindern oder gar aufhören, ſo muß jetzt das am hintern Theil des Retortenhalſes ſitzende Eiſenſalz mit einem dünnen, an dem einen Ende etwas breit geſchlagenen, zugeſchärften und etwas gebogenen, vorher erwärmten Eiſenſtäbchen vorſichtig herausgenommen und ſogleich noch warm in eine Flaſche geſchüttet werden, die man ſofort luftdicht verſchließt. Bei dem nun wieder erneuerten freien Luftzutritt geht die Sublimation des Salzes augenblicklich wieder vor ſich, bis endlich bei anfangender Weißglühhitze und, nachdem der Sublimat auf angeführte Weiſe aus dem Retortenhalſe entfernt worden iſt, die Sublimation entweder ganz aufhört, oder das noch aufſteigende Salz ſo wenig beträgt, daß jetzt die Arbeit als beendigt angeſehen werden muß. Die Öffnung der Retorte iſt jetzt mit einem Papierſtöpſel zu verſtopfen, und wenn die Retorte ſo weit erkaltet iſt, daß man ſie am Gewölbe mit bloßer Hand anfaſſen kann, wird ſie aus dem Sande gehoben, das Gewölbe mittelſt eines mit kaltem Waſſer befeuchteten Tuches von dem untern Theil getrennt, und der im erſtern ſich noch in Geſtalt eines feſten, ſublimirten Kuchens findender Sublimat ebenfalls herausgenommen und zu den übrigen gegeben. In dem untern Theil der Retorte findet ſich ein ſehr lockerer, aneinander hängender Rückſtand, aus Eiſenoxyd oder vielmehr baſiſchem Eiſenoxyd beſtehend, der öfters noch Eiſenſalz enthält, daher an der Luft feucht wird und zum Theil

zerfließt. Dieſes von Dörfurth (deſſen deutſches Apotheckerbuch 2. Th. S. 789) verbeſſerte Verfahren, den Eiſenſublimat zu gewinnen, wollten mehrere Chemiker nicht vortheilhaft gefunden und nur eine geringe Ausbeute an Sublimat erhalten haben. Mir gelang indeſſen die Bereitung dieſes Präparats nach der hier gegebenen Vorſchrift bei öfterer Wiederholung jedesmal ganz gut und ich konnte auch mit der gewonnenen Quantität ſtets zufrieden ſeyn. Auch durch Tauſchverbindung läßt ſich aus Chlorcalcium und ſchwefelſaurem Eiſenoxyd das Eiſenchlorid darſtellen, wenn man gleiche Gewichte beider Salze in Waſſer auflöſt, einige Stunden gelinde kocht, die Flüſſigkeit, welche jetzt Eiſenchlorid aufgelöſt enthält, von dem niedergefallenen Gyps abſcheidet, zur Trockne verdunſtet und das trockne Salz der Sublimation unterwirft. Baur (Rep. 25. S. 432) unterwirft gleiche Gewichtstheile des bis zur Weiße calcinirten Eiſenvitriols und getrocknetes Chlorcalcium in einem weiten und mit einem weiten Halſe verſehenen Kolben in einer Kapelle der Sublimation, wo ſich der Eiſenſublimat im Halſe des Kolbens als glänzende Blättchen anlegt. Landmann (Brandes Archiv XXXVII. S. 334) empfiehlt, das ſublimirte Eiſenchlorid durch Wechſelzerſetzung von ſchwefelſaurem Eiſenoxyd und Kochſalz darzuſtellen, indem man ein Gemenge aus beiden Salzen in einem eiſernen Cylinder einem heftigen Feuer ausſetzt. Dörfurth fand aber ſchon früher, daß die Zerlegung beider Salze bei demſelben Feuer, worin das Eiſenſalz ſublimirt, nicht erfolgt. Hat man zur Bereitung des Eiſenchlorürs gewöhnliche käufliche, ſtark mit Vitriolſäure verunreinigte Salzſäure verwendet, ſo zerſetzt die Vitriolſäure des mit entſtandenen ſchwefelſauren Salzes bei der Sublimation das Eiſenchlorid, und man erhält viel Salzſäure aber nur wenig Eiſenchlorid. Auch die Bildung einer Kruſte durch das Zuſammenbacken der Maſſe bei hoher Temperatur kann der Sublimation hinderlich ſeyn, aber es kann dadurch verhütet werden, daß man vor der Sublimation gleiche Theile Sand zumiſcht. Nach Kop (Pharm. Zeit. 1835. No. 3) bringt man das mit Sand verſetzte Eiſenchlorid in einen eiſernen Topf, den man mit einem Deckel (am beſten von Sanitätsgut, weil ſich von dieſem das Sublimat leichter abnehmen läßt, als von einem eiſernen) bedeckt, ſo daß nur 3″ Zwiſchenraum zwiſchen dem Deckel und der Oberfläche des Gemenges ſind. Man braucht den Boden des Topfs nicht bis zum Rothglühen zu erhitzen. Der Deckel wird nach der Sublimation abgenommen, an welchem ſich das Eiſenſalz angelegt hat. Die Sublimation kann auch nach meiner Erfahrung in einem gewöhnlichen Medizinglaſe nach Art des verſüßten Queckſilbers vorgenommen werden; nur iſt ebenfalls darauf zu ſehen, daß die Öffnung des Glaſes fortwährend offen erhalten, und der Zutritt der atmoſphäriſchen Luft nicht geſtört wird.

Das Eiſenchlorid ſublimirt theils in kompacten, äußerlich bisweilen braunrothen, innerlich ſtahlgrünglänzenden, ſtrahlicht-kryſtalliniſchen, ſchweren Kuchen, theils in lockern Blättchen, die pfauenſchweifig angelaufen ſind, in Maſſe aber roth oder ſtahlgrün ausſehen. Es ſchmeckt ſehr herb, erwärmend, eiſenhaft, iſt in der Hitze flüchtig, wobei es jedoch eine theilweiſe Zerſetzung

erfährt, und verwandelt ſich, in der Glühhitze mit Sauerſtoffgas zuſammenkommend, in Eiſenoxyd und Chlorgas, mit Waſſerdämpfen aber in hoher Temperatur in Eiſenoxyd und ſalzſaures Gas. An der Luft zerfließt es ſchnell; das in feſten Kuchen ſublimirte iſt jedoch weniger zerfließlich, als das in lockern Blättchen ſublimirte Salz; bei ſeiner Auflöſung in Waſſer entſteht bedeutend Wärme. Wird das ſublimirte Eiſenchlorid in einer Schale ſo lange der Luft ausgeſetzt, bis es ganz zerfloſſen iſt, ſo führt die entſtandene Auflöſung den Namen Eiſenöl, zerfloſſenes ſalzſaures Eiſenoxyd (Oleum martis, Murias ferri liquida).

Das Eiſenchlorid läßt ſich auch auf naſſem Wege darſtellen, wo es aber ſtets mit etwas Salzſäure verbunden erhalten wird. Man löſe metalliſches Eiſen, wie oben angegeben worden iſt, in Salzſ. auf, vermiſche die Auflöſung noch mit halb ſo viel Salzſäure, als ſie bereits enthält, erhitze ſie hierauf in einem geräumigen gläſernen oder porzellanenen Gefäße bis zum Sieden und ſetze ihr dann in kleinen Portionen mäßig ſtarke Salpeterſäure bei, ſo lange Aufbrauſen und Entwicklung von rothen ſalpetrigſauren Dämpfen entſteht. Gewöhnlich tritt bei dieſer Behandlung der Eiſenauflöſung mit Salpeterſäure ein Moment ein, wo die Reaction ſo ſtark wird, daß die Flüſſigkeit nicht ſelten auch aus ſehr geräumigen Gefäßen überſteigt. Es iſt daher nöthig, bei dieſer Arbeit immer ein Gefäß zum Auffangen der überſteigenden Auflöſung in Bereitſchaft zu halten und dieſen Zeitpunct abzuwarten, der zugleich ein Zeichen abgibt, daß jetzt die Umänderung des Eiſenchlorürs in Eiſenchlorid vollkommen geſchehen iſt. Die Flüſſigkeit hat jetzt eine hellbraunrothe Farbe angenommen und darf nun von rothem Eiſencyankalium nicht mehr blau gefärbt werden, widrigenfalls ſie noch Eiſenchlorür enthalten würde. Hat ſich die Flüſſigkeit durch ausgeſchiedenes Eiſenoxyd getrübt, welches der Fall ſeyn wird, wenn zu wenig Salzſäure zugeſetzt wurde, ſo verſetzt man ſie damit, bis ſie ſich wieder aufhellt, und verdampft ſie nun in einer Porzellanſchale bei anfangs etwas lebhafter Wärme bis beinahe zur Syrupsconſiſtenz, dann aber, wenn ſie dieſen Punkt erreicht hat, vollends bei ſehr gelinder Erwärmung und unter beſtändigem Umrühren mit einem Porzellanſpatel ſo weit ab, bis ein Tropfen der Flüſſigkeit auf ein kaltes Blech gebracht beim Erkalten feſt wird; ſollte ſich hiebei durch zu ſtark angewendete Hitze etwas Salz zerlegt haben, und eine Probe beim Auflöſen in Waſſer viel Eiſenoxyd abſetzen, ſo muß wieder concentrirte Salzſäure bis zur Auflöſung des Oxyds zugeſetzt, und aufs neue gelinde verdampft werden. Die Salzmaſſe wird jetzt ſchnell vom Feuer entfernt, bis zum Erhärten gerührt und hierauf noch warm in wohl verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt. Überſchüſſige Salpeterſäure iſt dabei zu vermeiden; denn dieſe erfordert zu ihrer Verflüchtigung eine ſolche Hitze, wobei auch ein Theil des Eiſenchlorids zerſtört werden würde. Eiſerne Gefäße ſind beim Abdampfen der Auflöſung des Eiſenchlorids deshalb zu vermeiden, weil ſonſt das Chloridſalz ſich wieder größtentheils in Eiſenchlorür verwandeln würde.

Flüſſiges Eiſenchlorid läßt ſich auch leicht auch die Weiſe darſtellen, daß man 5 Unzen aus ſehr verdünnter Eiſenoxydſalzauflöſung mittelſt Ammoniak gefälltes, noch feuchtes Eiſenoxyd (ſ. Ferrum oxydatum) mit 19 Unzen Salzſäure 10 Minuten lang in einer Porcellanſchale kocht, hierauf die Flüſſigkeit, wenn ſich das Oxyd aufgelöſt hat, bis auf 15 Unzen mittelſt einer Hitze, ungefähr wie die des Marienbades, concentrirt und ſie hierauf nach dem Erkalten filtrirt. Dieſe Auflöſung hat eine braunrothe Farbe. Mit Waſſer verdünnt iſt ſie gelblich, wenn das Salz neutral iſt, und farblos, wenn es ſauer iſt. Sie wird, wie Beral (Phar. Centr. B. 1831 S. 794) angibt, durch Einwirkung der Luft nicht zerſetzt. Aus dieſer Auflöſung kann kryſtalliſirtes Eiſenchlorid dargeſtellt werden, wenn man 1 Pfund derſelben in die eine, und 8 Unzen Ätzkalilauge in eine andere Porzellanſchale gießt, dieſe beiden Schalen auf eine Glastafel ſetzt und eine Glocke darüber deckt. Nach Verlauf von 10 bis 15 Tagen kryſtalliſirt das Eiſenchlorid faſt vollſtändig in körnig-warziger Form; man decantirt die überſtehende Flüſſigkeit und läßt die Kryſtalle abtropfen, indem man die Schale auf einer Platte umkehrt, um die Wirkung der Luft zu verhüten. Dieſes Chlorid iſt faſt neutral, aber ebenfalls, wie das durch Verdunſten ſeiner Auflöſung zur Trockne dargeſtellte, ſehr zerfließlich, weshalb es in einer Flaſche mit weiter Mündung und eingeriebenem Stöpſel aufbewahrt werden muß. Schmidt (Rep. 12. B. S. 276) ſtellte ein kryſtalliſirtes Eiſenchlorid in dem Chlorbaryum ähnlichen Tafeln von orangegelber Farbe dar, auf folgende Weiſe: Die durch Zuſatz von Salpeterſäure vollkommen in Eiſenchlorid verwandelte Eiſenauflöſung wird unter beſtändigem Umrühren ſehr behutſam zur Syrupsdicke abgedampft, und die klare Flüſſigkeit an einen trocknen Ort geſtellt. Nach 12 Stunden werden kleine Spießchen erſcheinen, die ſich ſternförmig gruppiren; allmählig wird aber der größte Theil der Flüſſigkeit zu einer aus hellbräunlich gelben Spießchen beſtehenden Salzmaſſe erſtarren. Dieſe läßt man an der Luft zerfließen, und ſtellt die Flüſſigkeit in ein trocknes erwärmtes Zimmer zum langſamen Verdunſten. Aus der friſch bereiteten Eiſenchloridlöſung erhielt Schmidt nie die regelmäßigen tafelartigen Kryſtalle; die zuerſt erhaltene Salzmaſſe mußte erſt wieder zerfloſſen ſeyn, und aufs neue kryſtalliſiren. Robiquet erhielt durch Einwirkung der Salzſäure auf Berlinerblau Eiſenchlorid in Octaedern kryſtalliſirt.

Das Eiſenchlorid iſt officinell und wird nach der preuß. Pharmac. in flüſſiger Form als Liquor ferri muriatici oxydati dargeſtellt, indem man, nach der zuerſt von Trautwein (Schw. Journ. d. Ch. und Ph. 31. B. S. 71) gegebenen Vorſchrift, eine beliebige Menge rothes Eiſenoxyd mit der 4fachen Gewichtsmenge reiner Salzſäure (von 1,125 ſp. G.) in einem Glaskolben 2 Stunden lang kocht, dann die Flüſſigkeit filtrirt und im Dampfbade bis zu einer Eigenſchwere von 1,495 bis 1,505 concentrirt. Nach Döbereiner beſteht das einfachſte Verfahren, die Eiſenchloridauflöſung darzuſtellen, darin, daß man in die Eiſenchlorürauflöſung ſo lange Chlorgas einſtrömen läßt, bis ſolches nicht mehr abſorbirt wird.

Wenn Eiſen in Chlorgas verbrennt, ſo verbindet es ſich mit Chlor bis zur Sättigung. Beim Erhitzen des Eiſenchlorürs in atmoſphäriſcher Luft tritt ein Äquivalent Sauerſtoff an die Stelle des zur Bildung des Chlorids fehlenden Chlors, und das Chlorür verwandelt ſich in Chlorid und Oxyd. Wird Eiſenchlorür mit Salzſäure vermiſcht und zu der erhitzten Flüſſigkeit Salpeterſäure nach und nach zugegoſſen, ſo entzieht der Sauerſtoff der letztern der Salzſäure den Waſſerſtoff, verwandelt dieſe dadurch in Chlor, welches nun im Augenblicke ſeines Freiwerdens ſich mit dem Chlorür zu Chlorid verbindet, während die partiell desoxydirte Salpeterſäure als Salpetergas entweicht. Eiſenoxyd und Salzſäure zerſetzen ſich bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Waſſers nicht merklich überſteigt, in Eiſen und Chlor, die ſich dann zu Eiſenchlorid verbinden.

Das Eiſenchlorid iſt in Waſſer leicht auflöslich, und die braunrothe oder bei größerer Verdünnung orangefarbene Auflöſung läßt ſich in gut verſchloſſenen Gefäßen unverändert aufbewahren. Wird dieß Mittel innerlich gegeben, ſo darf es nicht in einem metallenen Löffel, ſondern nur in einer Porcellanſchale gereicht werden. In Alkohol und Äther iſt es gleichfalls auflöslich. Beim Auflöſen deſſelben muß man es aber nur nach und nach in die Flüſſigkeit eintragen und das Glas, welches ſich dabei erwärmt, öfters ſchütteln; denn gießt man umgekehrt die Flüſſigkeit auf eine nur einigermaßen bedeutende Menge des Salzes, ſo entſteht, indem die erſte Portion dazu kommt, eine ſo ſtarke Erhitzung, daß das Glas gewöhnlich zerſpringt, indem die Miſchung faſt augenblicklich ins Kochen geräth. Eine Auflöſung von 2 Unzen Eiſenchlorid in 14 Unzen gewöhnlichem Alkohol gibt nach dem Filtriren die Tinctur. ferr. muriat. oxydat. Dieſelbe hat eine goldgelbe Farbe und ſehr deutlichen ſtyptiſchen Geſchmack. Sie iſt mit Waſſer ohne Trübung miſchbar. Mit ätheriſchen Ölen bildet das Eiſenchlorid unter beträchtlicher Erhitzung eine ſchwarze Maſſe, und die fetten geben damit unter ſchwächerer Wärmeentwicklung eine braune, nach einigen Tagen ebenfalls ſchwärzer und dicker werdende Miſchung, die, mit warmem Waſſer geſchüttelt, ohne dieſes zu färben oder ihm einen zuſammenziehenden Geſchmack mitzutheilen, ſich noch ſtärker bis zur Conſiſtenz einer Salbe verdickt. Der Speichel wird durch Eiſenchlorid geröthet. Mit Eiweißlöſung gibt die Eiſenchoridlöſung einen braunrothen, ſowohl in überſchüſſigem Eiweiß, als auch überſchüſſiger Salzauflöſung leicht auflöslichen Niederſchlag. Auch gegen Serum und Blutroth von Ochſenblut verhält ſich das Eiſenchlorid, wie gegen Eiweiß. Andere organiſche Subſtanzen werden dadurch gelb gefärbt. Die Eiſenchloridauflöſung gibt mit gerbſtoffhaltigen Flüſſigkeiten ein ſchwarze Färbung und dergleichen Niederſchlag. Von der Schwefelwaſſerſtoffſäure wird ſie zu Eiſenchlorür und Salzſäure reduzirt, wobei Schwefel niederfällt. Nach Roſe verbindet ſich das Eiſenchlorid mit Ammoniakgas zu einer rothen, im Waſſer löslichen Maſſe, die theilweiſe ſublimirbar iſt, indem ſie ſich in ein Doppelſalz verwandelt und Eiſenchlorür zurückläßt.

Die Auflöſung des reinen Eiſenchlorids wird von der rothen Eiſenblauſäure oder dem rothen Cyaneiſenkalium nicht verändert; enthält es aber noch Eiſenchlorür, ſo entſteht eine blaue Färbung, und es muß dann noch mit ſo viel Salpeterſäure behandelt werden, bis jene Reagentien in der Auflöſung keine Farbenänderung mehr hervorbringen. War das aufgelöſte Eiſen mit Kupfer verunreinigt, ſo bekommt ein in die verdünnte Auflöſung geſtelltes blankes Eiſen einen Kupferüberzug, auch wird dann, wenn man durch überſchüſſiges Ammoniak das Oxyd gefällt hat, die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit blau gefärbt erſcheinen. Von dem friſch gefällten Eiſenoxyd löſt die Salzſäure weit mehr auf, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich iſt, es entſteht eine dunkelrothe, wenig eiſenhaft ſchmeckende Auflöſung, welche weder durch Waſſerzuſatz noch Erhitzen zerſetzt wird, aber wohl, wenn ſie zur Trockniß abgeraucht wird. Dieſe Eiſenauflöſung enthält ein baſiſches auflösliches Eiſenchlorid, ſie nimmt aber noch mehr Oxyd auf und verwandelt ſich endlich ganz in ein unauflösliches baſiſches Salz (Phillip Centr. B. S. 777. 1831).

Die Alchemiſten hielten das ſublimirte Eiſenſalz für ein köſtliches Mittel, nicht nur, um die Verwandlung unedler Metalle in Gold zu bewirken, ſondern daraus auch eine Univerſalmedicin zu ziehen, die alle Krankheiten heile (D. Sal. Const. Titius de Ferro salito S. 12). Allerdings hat die Eiſenchloridauflöſung mit der Goldchloridauflöſung viele Ähnlichkeit, und wenn die Goldauflöſung vollkommen mit Kali geſättigt und dann erhitzt wird, ſo ſetzt ſich ein gelbbrauner Niederſchlag daraus ab in der Geſtalt ſehr lockerer Flocken, welche im Anſehen dem Eiſenoxyd (Eiſenoxydhydrat) vollkommen ähnlich ſind.

Eine Auflöſung des Eiſenchlorids in alkoholhaltigem Äther iſt unter den Namen Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosum s. martiatus, Aether sulphurico-alcoholicus oxydulato-ferrarius, Tinctura nervina Bestuchefſii, Liquor anodynus martialis (Eiſenhaltiger Ätheralkohol, Camotle's Goldtropfen) officinell. Man bereitet dieſes Arzneimittel auf die Weiſe, daß man 1 Theil an der Luft zerfloſſenes Eiſenchlorid oder 1 Theil des nach der Preuß. Pharmac. bereiteten Liquor ferri muriatici oxydati in einem gut zu verſchließenden Glas mit 2 Theilen reinem Schwefeläther anhaltend und ſo lange ſchüttelt, bis der Äther eine gelbe Farbe angenommen, und die Eiſenauflöſung größtentheils die Farbe verloren hat. Oder man löſt 1 Theil trockenes oder kryſtalliſirtes Eiſenchlorid nach und nach in 4 Theilen Schwefeläther durch anhaltendes Schütteln auf und trennt dann in beiden Fällen den eiſenhaltigen Äther von der unten ſtehenden Flüſſigkeit oder von dem Unaufgelöſten durch behutſames Abgießen oder Filtriren. Der ſo erhaltene Eiſenchlorid haltende Äther wird mit 2 Theilen Alkohol vermiſcht und in verſchloſſenen, weißen, etwas hohen, engen Gläſern ſo lange den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt, bis die Flüſſigkeit alle Farbe verloren und völlig waſſerklar geworden iſt, worauf man ſie an einem zuweilen von der Sonne beſchienenen Ort aufbewahrt. Das in Äther aufgelöſte Eiſenchlorid erleidet durch den Einfluß der

Sonnenſtrahlen eine Reduction zu Eiſenchlorür, wobei das ausgeſchiedene Chlor mit dem Alkohol Salznaphtha erzeugt. Wird die gebleichte Flüſſigkeit an einem dunklen Ort aufbewahrt, und werden die Gefäße öfters geöffnet, ſo färbt ſie ſich allmählig wieder ſchön goldgelb, indem durch den Sauerſtoff der Luft wieder Chlor in Freiheit geſetzt und das Chlorür in Chlorid zurückgeführt wird; ſie kann jedoch wiederholt gebleicht werden.

Der eiſenhaltige Ätheralkohol iſt, friſch bereitet, farblos, nach einiger Zeit aber gelblich werdend von angenehmem, erquickendem Geruch und einem ſtark zuſammenziehenden eiſenartigen Geſchmack. Ätzkalilauge damit geſchüttelt muß einen weißen oder grünlichweißen, aber keinen gelben Niederſchlag veranlaſſen. Bei längerem Aufbewahren ſcheidet ſich zuweilen kryſtalliſirtes Eiſenchlorür daraus ab. Iſt ſeine Farbe braungelb oder rothbraun, ſo iſt er gar nicht oder nicht gehörig gebleicht, und der durch Ätzlauge hervorgebrachte Niederſchlag iſt dann mehr oder weniger gelb oder gelbroth. Eine etwaige Verunreinigung durch Kupfer gibt ſich durch den braunen Niederſchlag zu erkennen, den Schwefelwaſſerſtoffgas in der mit wenig Salzſäure verſetzten Tinctur hervorbringen würde.

Dieſes Arzneimittel wurde von ſeinem Erfinder Beſtucheff lange Zeit als Geheimmittel zu einem ſehr hohen Preiſe verkauft. Man glaubte lange, es enthalte Gold, bis die ruſſiſche Kaiſerin Katharina das Geheimniß den Erben Beſtucheffs abkaufte und die Bereitung bekannt machen ließ. Die Originalvorſchrift war äußerſt umſtändlich und langwierig, indem das Eiſenſalz aus einem Gemenge von Schwefelkies oder ſtatt deſſen Roßſchwefel und Queckſilberſublimat durch öfters wiederholte Sublimationen dargeſtellt wurde.

Salmiak und Eiſenchlorid gehen zuſammen eine Verbindung ein, die als Arzneimittel unter der Benennung Eiſenſalmiak, Ammoniumeiſenchlorid, eiſenhaltiges ſalzſaures Ammoniak (Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum, Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto ferri, Murias Ammoniae et Oxydi ferri, Flores salis ammoniaci martiati) aufgenommen worden iſt. Die urſprüngliche Bereitungsart des eiſenhaltigen Salmiaks iſt folgende: 1 Theil Eiſenfeile oder Eiſenkalk, vermiſche man mit 16 Theilen Salmiak, befeuchte das Gemeng mit einigen Tropfen Waſſer, ſchütte es dann in einen Kolben, welcher nachher mit einem Helm und Vorlage zu verbinden iſt, und ſetze jenen in eine Sandkapelle. Es wird nun anfangs gelindes Feuer gegeben, daſſelbe aber nach und nach bis zum Rothglühen der Kapelle verſtärkt, und ſo lange damit angehalten, als noch ein Sublimat aufſteigt. Nachdem die Gefäße erkaltet ſind, findet ſich in der Vorlage etwas Ammoniak, im Kolben aber der Sublimat, der verſchiedentlich gefärbt vom Hochgelben bis zum Hellgelben erſcheinen wird. Man nimmt denſelben heraus und hebt ihn, vorher gleichförmig unter einander gerieben, in verſtopften Gefäßen unter obigem Namen auf. In dem Kolben findet ſich als Rückſtand etwas baſiſches Eiſenchlorid, das an einem feuchten Orte theilweiſe zu Eiſenöl zerfließt. Das Eiſen zerſetzt hiebei einen kleinen Antheil Salmiak, verbindet ſich mit dem Chlor deſſel-

ben zu Eiſenchlorid, das nun mit dem unzerſetzten Antheil Salmiak zu einer Doppelverbindung ſublimirt. Das in Freiheit geſetzte Ammonium zerfällt in Waſſerſtoffgas und Ammoniak, welches letztere von dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt und in die Vorlage übergeführt wird. Bei Anwendung des Eiſenoxyds wird dieſes durch den Waſſerſtoff des Ammoniaks zu Eiſen reduzirt, und ſo ebenfalls Eiſenchlorid gebildet.

Nach der preuß. Pharmac. ſoll der eiſenhaltige Salmiak auf naſſem Wege durch Kryſtalliſation bereitet werden. Zu dieſem Zweck löſe man 8 Unzen gereinigten Salmiak und 1½ Unzen Eiſenchloridauflöſung (Liquor ferr. muriat. oxydat.) in einer hinreichenden Menge deſt. Waſſers auf, verdunſte dann die vorher filtrirte Auflöſung in einer Porzellanſchale bei gelindem Feuer und überlaſſe ſie an einem kühlen Ort der Kryſtalliſation. Mit der von den Kryſtallen abgegoſſenen Lauge wird dann die Operation des Verdunſtens und Kryſtalliſirens ſo lange wiederholt, als deutliche Kryſtalle erhalten werden. Dieſe Methode iſt zuerſt von Roloff (Berlin. Jahrb. für die Pharm. 1804. S. 259) angegeben worden; die Kryſtalle, die man bei Befolgung dieſer Vorſchrift erhält, beſitzen eine pommeranzengelbe oder feuerrothe Farbe und müſſen, nachdem ſie auf Fließpapier getrocknet und zerrieben worden ſind, in einem mit einem Glasſtöpſel gut verſchloſſenen Glaſe an einem dunklen Orte aufbewahrt werden. Nach Geiger (ſ. Handb. der Pharmac. 3te Aufl. S. 483) kryſtalliſirt der Eiſenſalmiak in dunkelrothen Kryſtallen, wenn man 1 Th. trocknes Eiſenchlorid in der kleinſten Menge Waſſer auflöſt, mit 3 Th. Salmiak und 6 Theilen Waſſer bis zum Sieden erhitzt, die Flüſſigkeit um ⅓ verdunſtet und ganz langſam erkalten läßt. Aus der von den Kryſtallen abgegoſſenen Lauge kryſtalliſirt auf vorherigen Zuſatz von etwas Salmiak noch mehr Eiſenſalmiak. Die Kryſtalle können von der anhängenden Lauge durch Abſpühlen mit Weingeiſt befreit werden. Sehr ſchöne Kryſtalle werden erhalten, wenn man eine geſättigte Löſung des Salzes in ein hohes Cylinderglas bringt und das Glas mit Blaſe verbindet. Die Urſache liegt in der hohen Flüſſigkeitsſäule; die Vergrößerung der Kryſtalle geſchieht von oben, indem die obern Schichten ſchwerer werdend ſich hinabſenken, von den untern abgekühlt werden und ihre Salztheile langſam ausſcheiden. Cupr. ammon. Sulph. ſo wie Kali acetic. kryſtalliſirt auf dieſe Weiſe ebenfalls ſehr ſchön. Je gleicher ſich die Temper. der Löſung nach einmal geſchehener Abkühlung bleibt, deſto ſchöner werden die Kryſtalle (Mulder im Archiv der Ph. I. S. 282).

Der Eiſenſalmiak gehört zu denjenigen Doppelſalzverbindungen, deren nächſte Beſtandtheile nicht nach ſtöchiometriſchen Verhältniſſen verbunden ſind; daher ſeine Zuſammenſetzung nicht immer gleich iſt. Selbſt die dunkelrothen Kryſtalle enthalten kaum 2 PC. Eiſenchlorid. Die Verwandtſchaft beider Salze zu einander iſt überhaupt ſo ſchwach, daß ſie ſchon durch Umkryſtalliſiren getrennt werden können, wo reiner Salmiak anſchießt und das Eiſenchlorid in der Auflöſung zurückbleibt. Berzelius hält daher dieſes Salz nicht für ein wirkliches Doppelſalz, ſondern nur für eine gleichzeitige Kryſtalliſation beider

Salze. Von gleichförmiger Beſchaffenheit kann daher dieſes Präparat nur durch Abdampfen der mit Eiſenchlorid vermiſchten Salmiakauflöſung bis zur ſtaubigen Trockne gewonnen werden. Buchholz ſchreibt dazu vor, die Auflöſung von 1 Theil Eiſenchlorid und 16 Th. Salmiak in einer Porcellanſchale unter beſtändigem Umrühren mit einem Spatel von Porcellan oder Glas bis zur vollkommenen Trockne abzudampfen, und das ſo erhaltene trockne Salz im fein zerriebenen Zuſtande in einem mit eingeriebenem Glasſtöpſel verſchloſſenen Glaſe aufzubewahren. Trautwein (Schw. Jour. für Ch. u. Ph. 31. B. S. 71) erhielt, als er 10 Th. kryſtalliſ. Chlorammonium mit 9 Theilen Liq. ferr. mur. oxydat. zuſammengerieben und das Gemeng zum Abtrocknen an die Sonne geſtellt hatte, einen vom Gelbrothen in das Hochrothe übergehenden eiſenhaltigen Salmiak, der an Schönheit den ſublimirten übertraf. Körte (phar. Erfahr. S. 12) ſtellt den eiſenhaltigen Salmiak auf eine wohlfeile Weiſe dadurch dar, daß er 1 Theil fein präparirten Blutſtein, welcher faſt ganz reines Eiſenoxyd iſt, in einer geräumigen Porcellanſchale im Sandbade mit 2 Theilen Salzſäure erhitzt, nach erfolgter Auflöſung eine hinreichende Menge Waſſer und 12 Theile Salmiak hinzuſetzt, wenn alles gelöſt iſt, noch heiß filtrirt und kryſtalliſiren läßt. Dörffurt empfiehlt, das nach ſeiner Methode dargeſtellte ſublimirte Eiſenchlorid zur Bereitung des eiſenhaltigen Salmiaks anzuwenden, indem man zu 15 Theilen geſtoßenen Salmiak die mit 2 Th. deſt. Waſſer bereitete helle Auflöſung eines Theils Eiſenchlorids ſetzen, beide innig vermiſchen und dann in einem Glasmörſer auf dem Stubenofen wieder trocknen und das ſo gewonnene trockne Salz aufbewahren ſoll.

Der Eiſenſalmiak erſcheint im ſublimirten Zuſtande als eine ſtrahlige, ungleich hell- und dunkelbraun- oder gelbgefärbte Maſſe, zur Trockne abgedampft aber als ein orangegelbes, leicht feucht werdendes Pulver. Im kryſtalliſirten Zuſtande iſt er ziemlich luftbeſtändig; dem Sonnenlichte ausgeſetzt, wird er bläſſer von Farbe, bekommt jedoch die vorige im Dunkeln wieder, verflüchtigt ſich in angemeſſener Hitze völlig und iſt in 3 Theilen Waſſer, auch im Alkohol auflöslich; bleibt bei ſeiner Auflöſung im Waſſer ein Rückſtand, ſo enthielt das Eiſenchloridſalz baſiſches Eiſenchlorid beigemengt, oder es hat ſich ein ſolches durch zu ſtarke Hitze bei der Verdampfung erſt erzeugt. Der Eiſenſalmiak beſitzt einen ſafranartigen Geruch und einen ſtechenden und zuſammenziehenden Geſchmack. Mit Ammoniak gibt die Auflöſung deſſelben einen rothbraunen Niederſchlag; ſie wird durch alle Aufgüſſe und Abkochungen adſtringirender Pflanzenſtoffe ſchwarz gefällt.

Ein gut bereiteter Eiſenſalmiak muß die eben beſchriebenen Eigenſchaften beſitzen, keine freie Salzſ. enthalten, in welchem Fall ſonſt an einer mit Ätzammoniak befeuchteten und über das Präparat gehaltenen Glasröhre weiße Dämpfe entſtehen, und ſeine Auflöſung darf auf zugeſetztes rothes Cyaneiſenkalium keine blaue Farbe annehmen, ſonſt iſt es mit Eiſenchlorür vermiſcht. Ein Kupfergehalt zeigt ſich auf die bei Eiſenchlorid angegebene Probe, ſo wie auch dadurch, daß Schwefelwaſſerſtoffgas in der mit etwas

Salzſäure verſetzten Auflöſung des Salzes einen braungefärbten Niederſchlag erzeugen würde.

Mit Alkohol gibt der Eiſenſalmiak eine goldgelbe Tinktur, die angezündet mit hellgelber Flamme brennt und mit der Parazelzius'ſchen oder Mynſicht'ſchen goldfarbnen Eiſentinktur ziemlich übereinkommt.

Hydrargyrum muriaticum. Chloretum Hydrargyri.
Salzſaures Queckſilber. Chlorqueckſilber.

Mit dem Chlor verbindet ſich das Queckſilber mit Hülfe der Wärme leicht und unmittelbar zu Queckſilberchlorür und Chlorid.

Das Queckſilberchlorür, ſalzſaures Queckſilberoxydul, verſüßtes Queckſilber, (Chloretum hydrargyrosum, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis, Murias Oxyduli Hydrargyri mitis, Calomel, Panacea mercurialis) ſcheint bereits im 4ten Jahrhundert bekannt geweſen zu ſeyn (Schw. Journ. 6. B. S. 360); doch ſpricht erſt Beguin und Croll im 17. Jahrhundert von deſſen Bereitung. Es wird gebildet, wenn bis zum Sieden erhitztes Queckſilber einem ſchwachen Strom von Chlorgas ausgeſetzt, oder wenn ein Gemenge von Queckſilberchlorid und Queckſilber der Sublimationshitze unterworfen wird, ſo wie beim Zuſammenbringen des Queckſilberoxyduls mit Salzſ. oder eines Queckſilberoxydulſalzes mit einer Auflöſung eines Chlor-Alkalimetalls. Es findet ſich auch natürlich, jedoch ſelten als Queckſilberhornerz, in Gemeinſchaft mit metalliſchem Queckſilber. Die wäſſerige Salzſäure ſelbſt äußert keine Einwirkung auf das metalliſche Queckſilber.

Die gewöhnlichſte Bereitung des Queckſilberchlorürs (Calomels) iſt folgende: 4 Theile Queckſilberchlorid (ätzender Queckſilberſublimat) werden mit 3 Theilen reinem metalliſchen Queckſilber in einem ſteinernen Mörſer ſo lange zuſammengerieben, bis alle metalliſchen Queckſilbertheilchen verſchwunden, und das Ganze in eine graue pulverige Maſſe verwandelt worden iſt. Damit das für den Arbeiter ſehr nachtheilige Stäuben bei dieſem Zuſammenreiben vermieden werde, befeuchte man das Gemenge während des Reibens zuweilen mit etwas Alkohol und laſſe es nachher bei gelinder Wärme wieder trocken werden. Das trockne Pulver vertheile man nun in mehrere 12 bis 16 Unzen haltige Medizingläſer, die von gleichartiger Beſchaffenheit und nicht allzu dick ſind, auch eine etwas weite Öffnung haben, ſo daß die Maſſe höchſtens den dritten Theil des Raums im Glaſe einnimmt, oder man kann auch ſtatt der Medicingläſer Sublimirkölbchen von dünnem gut gekühltem grünem Glaſe wählen, die aber ebenfalls nur bis zum 4ten, höchſtens 3ten Theil mit dem Pulver angefüllt werden dürfen. Die Gläſer werden nun in eine gut ziehende Sandkapelle ſo eingeſetzt, daß nur 1 Zoll hoch Sand unter jedem Glaſe bleibt und dann letztere ſo weit mit Sand umgeben, das etwa nur der vierte Theil ihrer Höhe unbedeckt bleibt. Jetzt ſchreite man zur Sublimation, gebe aber anfangs nur gelindes Feuer, und erſt, wenn die letzten Antheile von Feuchtigkeit, welche dem Pulver noch anhängen, verdunſtet ſind, verſtärke man das

Feuer ſtufenweiſe ſo weit, daß der Inhalt der Gläſer anfängt ſich zu verflüchtigen. Anfangs ſublimirt ein graulicher, größtentheils aus metalliſchem Queckſilber beſtehender Anflug, ſich in dem oberſten Theil des Glaſes anſetzend, und man muß nun die Mündung der Gläſer mit einem leicht paſſenden Kreidenſtöpſel verſchließen, auch den Sand von der obern Hälfte der Gläſer wegnehmen, damit das Anlegen des jetzt aufſteigenden Dampfes an dieſem Theil erfolgen könne. Das Feuer wird nun ſo lange gleichmäßig ſtark erhalten, bis der Boden des Sublimirgefäßes leer und glühend erſcheint. Während der Sublimation iſt bisweilen der Stöpſel zu lüften, und wenn eine Mündung durch den aufſteigenden Sublimat ſich etwa verſtopft haben ſollte, ſo iſt ſie wieder mit einem Drahte zu öffnen, weil ſonſt leicht ein Zerſpringen des Glaſes erfolgen könnte. Nach beendigter Sublimation ziehe man die Gläſer noch heiß aus dem Sande, ſie dann ſogleich an den Stellen, wo ſich der Sublimat angeſetzt hat, mit einem naſſen Schwamm berührend, damit das Glas Riſſe bekomme, und ſich nach dem Erkalten der Sublimat leicht ablöſen laſſe. Den grauen, an den obern Stellen des Glaſes ſitzenden Anflug ſondere man nebſt denjenigen Theilen des unter dieſen ſitzenden Sublimats, die nach außen durch anhängende Queckſilbertheilchen beſchmutzt ſind, ab, ſie zu einer neuen Sublimation verwendend, und zerreibe dann den übrigen aus derben Stücken beſtehenden milden Queckſilberſublimat auf einem Präparirſtein mit Waſſer zu einem höchſt feinen Pulver, ſo daß dieſes, getrocknet und zwiſchen geglättetes Papier platt gedrückt, auch nicht im mindeſten glänzende Punkte mehr erkennen laſſe. Da aber dem verſüßten Queckſilber leicht etwas Ätzſublimat beigemengt ſeyn kann, ſo iſt es nothwendig, dieſes im fein zerriebenen Zuſtande mit vielem kochenden Waſſer ſo lange auszuwaſchen, bis letzteres auf Zinnchlorür nicht mehr im mindeſten wirkt, oder noch beſſer, das verſüßte Queckſilber mit Alkohol auszukochen, der den Ätzſublimat leichter, als das Waſſer, auflöſt, es hierauf im Schatten zu trocknen und aufzubewahren. Das verſüßte Queckſilber mit Zuſatz von etwas Salmiak auszukochen, iſt nicht anzurathen, weil dadurch eine theilweiſe Zerſetzung des Präparats in Ätzſublimat und metalliſches Queckſilber herbeigeführt wird, wo zwar der Sublimat gelöſt bleibt, das verſüßte Queckſilber aber mit fein zertheiltem Queckſilber verunreinigt wird. Um das Präpariren zu beſchleunigen, hat Oswald vorgeſchlagen, das Schlemmen zu Hülfe zu nehmen. Da in den meiſten Apotheken ſich kein Reibſtein findet, ſo wird das Feinreiben des verſüßten Queckſilbers in einem gewöhnlichen Mörſer vorgenommen, wo aber dieſe Arbeit ſehr ermüdend iſt wenn man nicht eine Anſtalt macht, wie man ſie ungefähr zum Chocoladereiben hat. Man befeſtige dazu in der Wand einen eiſernen Ring, der ſich in einem Stiel endigt, auf die Art, daß ſich durch den Ring eine Stange ſtecken läßt, in deren unteres ausgehöhltes Ende die Mörſerkeule eingeſchoben werden kann. Die Stange muß etwa 8mal ſo lang ſeyn, als die Piſtille, und wird an dem ausgehöhlten Ende noch mit einem metallenen Ringe umgeben, damit ſie durch das Hineinſchieben der Piſtille nicht platzt. Der Mörſer wird dann auf einen Tiſch ꝛc. ge-

ſtellt, ſo daß, wenn die Piſtille im Mörſer ſpielt, das obere Ende der Stange nur einige Zoll über den eiſernen Ring hervorragt. Die meiſten Pharmacop. verlangen, daß das erhaltene Präparat einer nochmaligen Sublimation unterworfen werden ſoll; indeß iſt dieſe, wenn die Arbeit gut geleitet wurde, unnöthig und nur dann vorzunehmen, wenn das verſüßte Queckſilber noch abgeſonderte Theile von metalliſchem Queckſilber und Sublimat eingemengt enthält, was gewöhnlich dann der Fall iſt, wenn das Queckſilber und der Sublimat, nach Hagens Vorſchrift, unvermengt in das Sublimirgefäß zuſammengeſchüttet und dann ſublimirt wird.

Eine andere Methode, das Calomel durch Sublimation darzuſtellen, iſt folgende: 2 Theile gereinigtes Queckſilber übergieße man in einer gläſernen Retorte mit gleicher Menge Vitriolöl, bringe die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage unlutirt an und gebe ſo lange Feuer, bis alles in der Retorte Befindliche in eine weiße Maſſe verwandelt, und keine übergehende Feuchtigkeit mehr zu bemerken iſt. Das ſo erhaltene ſchwefelſaure Queckſilberoxyd reibe man mit 1½ Theilen gereinigtem Queckſilber in einem Mörſer bis zum Verſchwinden der Queckſilberkügelchen zuſammen, ſetze zu dem Gemenge 2⅛ völlig trocknes verpraſſeltes Kochſalz es durch Reiben damit vereinigend, und unterwerfe es auf die vorangezeigte Art der Sublimation. Beide Salze, das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd und das Kochſalz, ſind aber vor ihrer Mengung möglichſt ſcharf auszutrocknen; denn ſonſt entbinden ſich viele dem Arbeiter ſehr nachtheilige ſalzſaure Dämpfe.

Nach Trautwein (Schw. Journ. B. 31. S. 72) erhält man das Calomel immer von dem ſchönſten durchſichtigen kampferartigen Anſehen und höchſt rein, wenn die zuſammengeriebene aus 7 Theilen metalliſchen Queckſilber und 10 Theilen Sublimat zu fertigende Maſſe heiß verquickt, d. i. einige Stunden (bei kleinern Mengen iſt ſo lange Zeit nicht erforderlich) einer nicht ganz an das Sublimirfeuer gränzenden Hitze ausgeſetzt, hierauf die weißgelblichte (nicht graue) Maſſe, die eigentlich ſchon Calomel iſt, aus dem Gefäße genommen, zerrieben, und ſo erſt in Kolben der eigentlichen Sublimation unterworfen wird. Nach Jevel und Henry, dem Sohn, läßt ſich das Calomel auf's feinſte zertheilen, wenn die ſublimirenden Dämpfe desſelben in einen Ballon, worin Waſſer enthalten iſt, geleitet werden, während zu gleicher Zeit Waſſerdämpfe von der andern Seite in den Ballon treten, wo dann das Präparat durch die Waſſerdämpfe höchſt fein zertheilt in das Waſſer des Ballons niederfällt.

Auch auf naſſem Wege läßt ſich das verſüßte Queckſilber nach der von Scheele (ſ. deſſen phyſ. chem. Schr. 2. B. S. 163) zuerſt gegebenen Vorſchrift durch Präcipitiren einer mit Waſſer verdünnten ſauren ſalpeterſauren Queckſilberoxydulauflöſung mit Kochſalz darſtellen. Buchholz, Geiger, Chenevix ꝛc. haben dieſe Methode zu verbeſſern geſucht. Die ſalpeterſaure Queckſilberoxydulauflöſung bereitet man entweder durch Übergießen des reinen Queckſilbers mit mäßig ſtarker Salpeterſäure und längeres Stehenlaſſen, wo

Queckſilberſalpeter in Kryſtallen anſchießen wird, der dann in mit etwas Salpeterſäure angeſäuertem Waſſer aufzulöſen iſt, oder man digerirt 9 Th. reines Queckſilber mit 8 Theilen reiner Salpeterſäure von 1,20 bis 1,25 ſp. G. ſo lange, als noch etwas Queckſilber aufgelöſt wird, und ſetzt die Digeſtion bei erhöhter Temperatur noch eine Zeitlang fort, bis die Flüſſigkeit anfängt, ſich ſchwach gelb zu färben, aber noch unaufgelöſtes Queckſilber vorhanden iſt. Die Queckſilberauflöſung iſt nun mit der 10- bis 15fachen Gewichtsmenge deſtill. Waſſer zu verdünnen, und ihr, wenn ſie dadurch getrübt werden ſollte, tropfenweiſe unter beſtändigem Umrühren ſo lange Salpeterſäure zuzuſetzen, bis ſie wieder ganz hell und durchſichtig geworden iſt. Sie wird hierauf in einen geräumigen Glaskolben oder ſteinernen Topf geſchüttet, und ihr ſo lange eine kochendheiße Auflöſ. von 9 Th. Kochſalz in 300 Th. deſtill. Waſſer zugeſetzt, als ein weißer Niederſchlag erſcheint, den man mit der überſtehenden Flüſſigkeit noch einige Stunden unter öfterm Umrühren digerirt, hierauf mit kochendem deſtill. Waſſer aufs ſorgfältigſte auswäſcht und endlich auf einem Filter im Schatten trocknet. Hauptſache zum guten Gelingen der Arbeit iſt es, daß die ſalpeterſaure Auflöſung etwas freie Säure enthalte, damit nicht zugleich baſiſches ſalpeterſaures Salz gebildet werde und mit dem Calomel niederfalle. Enthält die ſalpeterſaure Queckſilberauflöſung außer dem Oxydulſalz auch Oxydſalz, welches jedoch nur dann der Fall ſeyn wird, wenn man zur Auflöſung des Queckſilbers weniger Queckſilber genommen hat, als die Säure aufzulöſen fähig war, ſo entſteht gleichzeitig beim Vermiſchen der Auflöſung mit Kochſalz auch ätzender Sublimat, der aber aufgelöſt bleibt; er kann aus der von dem Niederſchlag getrennten, filtrirten Auflöſung durch Ätzammoniak als weißer Queckſilberniederſchlag gefällt und als ſolcher benutzt werden. Man kann auch die Queckſilberlöſung ſtatt mit Kochſalz mit Salmiakauflöſung niederſchlagen, wie neuerdings Martius (Annal. d. Ph. S. 197) wieder empfohlen hat, wodurch nach deſſen Meinung einer Verunreinigung des Präparats mit baſiſch ſalpeterſaurem Queckſilberſalz am beſten vorgebeugt werde, da Salmiak und ſalpeterſaures Queckſilberoxydul eine leicht lösliche Trippelverbindung eingehen. Da aber Martius die Salmiaklöſung zur Erreichung dieſes Zwecks im Überſchuß zu nehmen vorſchreibt, der Salmiak aber unter allen Umſtänden und ſelbſt in der Kälte nach Simon (Buchn. Rep. II. p. 145) zerſetzend auf das Calomel einwirkt, Kochſalzauflöſung aber keine Veränderung auf daſſelbe ausübt, ſo iſt es jedenfalls ſicherer, die Queckſilberoxydullöſung mit Kochſalz, und nicht mit Salmiak niederzuſchlagen. Ich glaube überhaupt mit Macquer, Weſtrumb und andern ältern Chemikern, daß es beſſer wäre, bei Bereitung der Medikamente lieber die älteſten Methoden zu befolgen, als die neueſten zu wählen, ſobald jene nur nicht gegen die Geſetze einer vernünftigen Chemie verſtoßen. Das auf naſſem Wege bereitete Calomel, ſo wie das nach Jevel und Henry präparirte, iſt wegen der äußerſt feinen Zertheilung von weit heftigerer Wirkung, als das auf trocknem Wege gewonnene und auf einem Reibſtein zerriebene Calomel. Martius (am angeführten Ort) erinnert zwar dagegen, daß ſich dieſe Angabe auf

keine beſtimmten Verſuche ſtütze, und daß Dr. Jäger im klin. Inſtitut zu Erlangen von dem auf naſſem Wege bereiteten Calomel keine heftigere Wirkung beobachtet habe; allein andere Ärzte fanden das Gegentheil und behaupteten, daß es vorzüglich bei Kindern heftiger einwirke und ſeine Wirkung früher, aber weniger genügend, beendigt ſey, als bei dem durch Sublimation dargeſtellten Präparat. Buchner (Rep. 12. B. S. 157 Anmerk.) unterſuchte einmal ein auf naſſem Wege bereitetes Calomel und fand es mit baſiſch ſalpeterſ. Queckſilberoxydul verunreinigt, und vor Kurzem hat Winkler (Rep. 48. B. S. 265) dieß aufs neue beſtätigt; denn als er eine mit Säure ſtark angeſchwängerte ſalpeterſaure Queckſilberoxydulauflöſung mit einer Kochſalzauflöſung zerſetzte und das ausgeſchiedene Calomel ſo lange mit Waſſer ausgewaſchen hatte, bis das Ablaufende keinen Queckſilbergehalt mehr zeigte, ſo blieb dennoch beim Sublimiren der ganzen Menge Calomels (aus 4 Pfund Queckſilberſalz bereitet) gegen 1 Drachme rothes Queckſilberoxyd zurück; auch war bei der Sublimation deutlich die Entwicklung von ſalpetriger Säure zu bemerken. Hopf (B. Repert. n. R. S. 64) will jedoch bei der Sublimation des nach Martius Angabe bereiteten Calomels weder ſalpetrigſaure Dämpfe noch einen Rückſtand von Queckſilberoxyd bemerkt haben; er empfiehlt dieſe Darſtellungsweiſe auch noch deshalb, weil, wenn ſich auch Queckſilberchlorid in der Auflöſung befinde, dieſes durch Verſetzen mit kohlenſaurem Natrum als weißer Präcipitat gewonnen werden kann. Dieß iſt aber auch der Fall bei der Fällung mit Kochſalz, wo der aufgelöſte Sublimat bei Zuſatz von Ätzammoniakflüſſigkeit als weißer Präcipitat niederfällt.

Das Queckſilberchlorid (Sublimat) beſteht aus 1 At. Queckſilber und 2 At. Chlor; wird ihm nun noch 1 At. Queckſilber dargeboten, ſo verbindet es ſich damit in höherer Temperatur zu Queckſilberchlorür, das, ſich in Dampf verwandelnd, an dem obern Theil des Sublimirgefäßes zu einer kryſtalliniſchen Rinde ſublimirt, wobei, wenn der Sublimat mit Eiſenoxyd verunreinigt iſt, dieſes mit röthlicher Farbe auf dem Boden des Gefäßes zurückbleibt. Kochſalz und ſchwefelſaures Queckſilberoxyd zerlegen ſich gegenſeitig zu Glauberſalz und Sublimat, letzterer verbindet ſich aber im Augenblick ſeines Entſtehens mit dem metalliſchen Queckſilber zu Chlorür, welches, da es flüchtig iſt, aufſteigt, während das Glauberſalz als ein feuerbeſtändiger Stoff zurückbleibt. Bei der Bereitung des Calomels auf naſſem Wege treten der Sauerſtoff und die Säure des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit dem Natrium des Kochſalzes zu ſalpeterſaurem Natrum zuſammen, während das Queckſilber des erſten ſich mit dem Chlor des letzten zu Calomel verbindet. Unter Calomel verſtanden die älteren Chemiker ein 6mal mit Zuſatz von Queckſilber ſublimirtes Queckſilberchlorür, glaubend, es dadurch zu verbeſſern, ſo wie ſie das 9mal ohne Zuſatz von Queckſilber ſublimirte Chlorür Panacea mercurialis nannten. Wenn auch durch die wiederholten Sublimationen das Präparat nicht, wie behauptet wird, zum Theil wieder in Sublimat übergeht, ſo iſt doch nicht wohl einzuſehen, daß es dadurch in ſeinen Eigenſchaften verändert werde. Indeſſen behaupteten die Ärzte der Vorzeit, daß das Queckſilberchlorür durch

wiederholte Sublimation, ohne Zuſatz von metalliſchem Queckſilber, ein Präparat gebe, das, anſtatt zu laxiren, ſchweißtreibend wirke.

Das ſublimirte Queckſilberchlorür iſt eine ſtrahlige kryſtalliniſche, glänzende, weiße oder gelblichweiße durchſcheinende Maſſe, die nur dann graulich gefärbt ausſieht, wenn ſie noch metalliſches Queckſilber eingemengt enthält, oder es bildet farbloſe, durchſichtige, diamantglänzende, geſchoben 4ſeitige, mit 4 ungleichen Flächen zugeſpitzte Säulen, die bei ſtärkerer Hitze ein Zuſammenſchmelzen erlitten haben. Chevalier (Journ. d. Ph. 1824. S. 611) zeigte der pharmac. Geſellſchaft in Paris Calomel vor, welches in Heraëdern kryſtalliſirt war. Im fein zerriebenen Zuſtande ſtellt es ein gelblich weißes Pulver dar. Das auf naſſem Wege bereitete Calomel iſt ein weißes, nur unmerklich ins Gelbliche ſpielendes, zartes Pulver, welches durch ſtarkes Preſſen zu einer zuſammenhängenden und ſelbſt klingenden Maſſe vereinigt werden kann. Sein ſp. Gew. iſt 7,176. Mit einem harten Körper geritzt, gibt das ſublimirte Calomel einen hellgelben Strich; wird es im Finſtern geſtoßen oder zerbrochen, ſo leuchtet es, wie der auf ähnliche Weiſe behandelte Zucker und gibt ein blitzähnliches Licht. Nach Ferrari (Phar. C. B. 1831 S. 481) findet das Leuchten aber nur bei den compaktern Stücken deſſelben ſtatt, von den Broden deſſelben namentlich die Theile, welche nahe am Umfang zu liegen. Am Sonnenlichte färbt es ſich dunkel und ſchwärzt ſich. Schon unter der Glühhitze verdampft es, ohne zuvor zu ſchmelzen. Wird nach Martius (am angef. Ort) ein Stückchen durch Sublimation bereitetes Queckſilberchlorür aufs neue in einem Glasröhrchen erhitzt, ſo röthet der aufſteigende Sublimat Lakmus, welche Erſcheinung noch ſchneller bei dem auf naſſem Wege bereiteten eintritt. Martius vermuthet, daß dieſe Wirkung vielleicht durch geringe Beimengungen organiſcher Stoffe bedingt ſey, welche eine Erzeugung von Salzſäure durch Zerſetzung des Chlorürs veranlaſſen. Das Chlorür wird wieder in Chlorid verwandelt, wenn man, wie Anthon (Rep. n. R. II. 373) gezeigt hat, 1½ Theile Queckſilberchlorür, 1½ Th. Kochſalz und 2 Theile ſaures ſchwefelſaures Kali in fein zerriebenem Zuſtande zuſammenmengt und ſublimirt. Das verſüßte Queckſilber iſt geruch- und geſchmacklos, in Waſſer und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ganz unauflöslich und nur durch lange fortgeſetztes Kochen mit Waſſer in geringer Menge darin auflöslich, indem es in Sublimat und Queckſilberoxyd verwandelt wird, daher auch der nicht aufgelöſte Antheil des verſüßten Queckſilbers grau gefärbt erſcheint. Schon Rovelle und Bergmann behaupteten die Auflöslichkeit des Calomels im Waſſer, und Peſchier (Trommsd. Jour. n. R. 5. B. S. 33) gibt an, daß 192 Unzen deſt. Waſſer 20 Gran Calomel vollkommen auflöſten. Salzſäure äußert bei einer Temper. von 40—50° R. keine Einwirkung auf daſſelbe; durch lang anhaltendes Kochen mit dieſer Säure ſoll es aber in Chlorid und in Metall zerſetzt und erſteres in der Säure aufgelöſt werden. Chlor und Königswaſſer verwandeln es vollſtändig in Ätzſublimat; Salpeterſäure aber in ſalpeterſaures Queckſilberoxyd und in Sublimat. Vitriolöl mit Calomel erhitzt, erzeugt unter Entwicklung von ſchwef-

liger S. ſchwefelſ. Queckſilberſalz und Ätzſublimat. Jod wandelt es in Ätzſublimat und in Queckſilberjodür- oder jodid um; ähnlich verhält es ſich zu Brom. Blauſäure und blauſäurehaltiges Waſſer (Aqu. Ceras. — Lauroler. ꝛc.) zerlegen es ebenfalls, bilden doppeltes Cyanqueckſilber und Salzſäure unter Abſcheidung vom metall. Queckſilber; Schwefel, Phosphor, und viele Metalle zerſetzen es in der Hitze. Bei der Sublimation von Calomel mit Salmiak erhält man Queckſilber und eine ſublimirte Verbindung von Salmiak und Queckſilberſublimat. Der Salmiak wirkt ſehr zerlegend auf das Calomel ein, ſchon beim Zuſammenreiben entweicht Ammoniak, wie ein mit Salzſäure befeuchtetes Glasſtäbchen bemerken läßt, und noch deutlicher tritt dieſe Zerſetzung hervor, wenn man Salmiak, Calomel und Waſſer zuſammen digerirt, und die Flüſſigkeit alsdann filtrirt, wo in derſelben durch Schwefelwaſſerſtoffgas ein ziemlich intenſiver ſchwarzer Niederſchlag erſcheint. Dem Salmiak ähnlich, aber ſchwächer, wirken nach Pettenkofer (Buch. R. 3. B. S. 40) Chlorkalium und Chlornatrium auf Calomel; jedoch iſt dieſe Auflöſung erſt dann merklich, wenn die Auflöſungen des Kochſalzes und Digeſtivſalzes ſo weit concentrirt werden, daß dieſe Salze kryſtalliſiren könnten. Nach den Verſuchen Simons (B. Rep. n. R. 2. Band. S. 152) äußert das Kochſalz im aufgelöſten Zuſtande bei einer Temper. von 40—50° R. auf das Calomel durchaus keine Einwirkung und eben ſo wenig war eine Einwirkung oder Zerſetzung deſſelben durch ſchwefelſaures Kali, Glauberſalz, Bitterſalz, Weinſtein und eſſigſaures Natrum zu bemerken. Eſſigſäure, mit Calomel digerirt, löſte ebenfalls nichts davon auf. Bis auf Mönch und Gren, ſagt Dörffurth (d. Apothekerb. 2. Th. S. 924), warnen faſt alle Schriftſteller über die Heilmittellehre, es mit ſauren Salzen, z. B. Weinſalz, Weinſteinſäure, oder beim Verdacht von Säure in den erſten Wegen zu geben und verbieten bei deſſen Gebrauch den Genuß ſaurer Nahrungsmittel gänzlich; allein keins dieſer Salze und der übrigen Neutralſalze, mit Ausnahme des Salmiaks, ja ſelbſt nicht einmal die Salzſäure und Eſſigſäure ſind im Stande, die Umänderung des Calomels in Ätzſublimat (wenn nicht die Temperatur über den Kochpunkt des Waſſers ſteigt) zu bewirken, treten aber doch auf den Genuß von ſauren Speiſen bei Patienten, die Calomel gebrauchen, Leibſchneiden und Durchfall ein, ſo haben dieſe Zufälle in einer ganz andern dynamiſchen Wirkung ihre Quelle. Nur vor dem Salmiak iſt dringend zu warnen; denn deſſen ſtarke Verwandtſchaft zum Sublimat, mit dem es eine innige Verbindung zu Alembrothſalz eingeht, beſtimmt das Calomel, einen Theil Queckſilber abzuſcheiden und ſich in Sublimat zu verwandeln. Goldſchwefel und Kermes zerlegen es ſchon durch Reiben, vollſtändiger beim Kochen mit Waſſer, wobei Chlorantimon und Schwefelqueckſilber gebildet werden. Das aus Calomel und Goldſchwefel beſtehende Pulv. alter. plum. darf daher nicht vorräthig gemengt in den Apotheken aufbewahrt werden. Mit fetten Ölen gekocht, bildet es eine pflaſterartige Maſſe. Wäſſerige Alkalien nehmen Chlor aus dem Calomel auf und geben ihren Sauerſtoff an das Queckſilber ab, ſo daß Oxydul gebildet wird. Tröpfelt man Kaliauflö-

ſung auf Calomel, ſo nimmt dieſes eine braune Farbe an, wobei ſich nach Donovan (Schw. Journ. 28. B. S. 286) baſiſches Queckſilberchlorid bildet, und Queckſilber metalliſch ausgeſchieden wird. Wird es mit einer hinreichenden Menge Ätzlauge oder Kalkwaſſer geſchüttelt, ſo nimmt es eine ſchwarze Farbe an; Oxydul ſcheidet ſich aus und Chlorkalium oder Chlorcalcium bleibt in der Flüſſigkeit. Nach Strohmeyer ſoll ſich durch Zuſatz von wenig Ätzlauge zu dem Calomel ein baſiſches Queckſilberchlorür erzeugen; ein ſolches behauptet auch Donovan (ſ. am angef. Ort) durch Kochen des Calomels mit vielem Waſſer dargeſtellt zu haben. Davy ſieht dieſe Produkte als Gemenge von Oxydul mit unzerſetztem Chlorür an. Die kohlenſauren Alkalien zerſetzen das Calomel auf ähnliche Weiſe, wie die reinen Alkalien. Kohlenſ. Kalkerde, mit Calomel trocken zuſammengerieben, hat keine Einwirkung darauf; wird das Gemeng aber mit Waſſer geſchüttelt, ſo verändert ſich ebenfalls die Farbe des erſt weißen Bodenſatzes in eine graue; es hat ſich Oxydul ausgeſchieden, und in der Flüſſigkeit iſt Chlorcalcium enthalten. Reine und kohlenſaure Magneſia verhalten ſich unter denſelben Umſtänden mit Calomel, wie die kohlenſaure Kalkerde. Der Zuſatz von Magneſia oder Conchä, als Säure abſorbirende Mittel, wenn man Kindern Calomel reicht, hat den Nachtheil, daß dann auch aus einem Theil deſſelben Queckſilberoxydul ausgeſchieden wird. Die Seife wirkt durch ihr freies oder ſchwach gebundenes Alkali ſehr zerſetzend auf das Calomel, erſteres entzieht demſelben Chlor und bedingt die Bildung von ölſaurem Queckſilberoxydul. Zinnchlorür ſcheidet, am ſchnellſten bei Erhitzung aus dem Calomel metalliſches Queckſilber ab, indem es in Zinnchlorid übergeht. Das Queckſilberchlorür (Calomel) beſteht aus gleichen Atomen Queckſilber und Chlor, iſt demnach in 100 Theilen aus 85,12 Queckſilber und 14,88 Chlor zuſammengeſetzt.

Das verſüßte Queckſilber iſt vorzüglich ſtreng auf eine Beimiſchung von ätzendem Queckſilberſublimat zu prüfen. Die früher angewendete Probe, es mit Kalkwaſſer oder ätzendem Alkali zuſammenzureiben, wo das Gemenge eine ſchwarze Farbe annimmt, iſt nichts weniger, als entſcheidend, denn iſt nur eine geringe Menge Sublimat vorhanden, ſo wird die geringe Menge ausgeſchiedenes Queckſilberoxyd durch die überwiegende Quantität des ſchwarzen Oxyduls verdeckt und nicht bemerkbar gemacht. Eben ſo wenig kann auf Abweſenheit des Sublimats in dem Präparat geſchloſſen werden, wenn es, an Gold gerieben, dieſes nicht weiß macht, da gut bereiteter, von Queckſilber freier Sublimat dieß ebenfalls nicht thut. Die beſte und ſicherſte Probe iſt dieſe, daß man das feingeriebene Calomel mit dem 6fachen ſeines Gewichts Alkohol oder Äther digerirt, oder damit bis zum Sieden erhitzt, die Flüſſigkeit abfiltrirt, mit Waſſer verdünnt und nun zu dem einen Theil derſelben Kalkwaſſer oder Ätzlauge und zu dem andern Theil Zinnchlorür oder Schwefelwaſſerſtoffſäure ſetzt; erſteres, das Kalkwaſſer oder die Ätzlauge erzeugt mit dem Sublimat einen röthlichgelben, letztere dagegen einen ſchwarzgrauen Niederſchlag. Entſteht auf Zuſatz dieſer Reagentien in der alkohol-

haltigen oder ätherhaltigen Abkochung des Calomels keine Farbenveränderung, ſo iſt daſſelbe als rein von Sublimat anzuſehen. Eine andere einfache Probe, die kleinſten Mengen Calomel in Sublimat und umgekehrt zu entdecken, hat Anthon (B. Rep. n. R. 2. S. 328) angegeben. Man reibe etwas von dem zu unterſuchenden Queckſilberchlorid oder Chlorür in einer Porzellanſchale mit etwas Jodkalium zu einem grobkörnigen Pulver und befeuchte dieſes mit einem Tropfen Waſſer. Reines Queckſilberchlorür wird dabei eine gleichförmige grüngelbe Farbe annehmen, beigemengte Chloridtheile ſich aber durch rothe Punkte zu erkennen geben; durch das Mikroskop ſind die kleinſten Spuren zu entdecken. Bei Queckſilberchlorid muß eine rothe Maſſe entſtehen, in der ſich das Chlorür durch grüngelbe Punkte zu erkennen gibt. Enthält das Calomel freies metalliſches Queckſilber, ſo beſitzt es eine graue Farbe, und durch die Lupe ſind kleine metalliſche Kügelchen wahrzunehmen; die graue Farbe kann aber auch durch das Sonnenlicht erzeugt worden ſeyn. Das auf naſſem Wege dargeſtellte Präparat kann mit baſiſchem ſalpeterſ. Queckſilberoxydul verunreinigt ſeyn. Dieſes wird entdeckt, wenn man eine kleine Menge Calomel in einem kleinen Glaskölbchen erhitzt, wo ſich ſalpetrigſaure Dämpfe entwickeln; letztere entſtehen auch, wenn man auf ein ſolches verunreinigtes Präparat Vitriolöl gießt und das Gemenge erhitzt. Indeſſen wird, wie aus dem ſchon früher Vorgetragenen erhellt, das auf naſſem Wege bereitete Calomel wohl ſtets eine geringe Beimengung von dieſem baſiſchen Salze enthalten. Fixe Stoffe, die dem Präparat beigemengt ſeyn könnten, bleiben bei der Verflüchtigung deſſelben zurück.

Wird ein Gemenge aus 8 Theilen Calomel und 1 Theil Blattſilber oder Eiſenfeile ſublimirt, ſo liefert das erſtere Gemenge Schröders ſilberhaltiges verſüßtes Queckſilber (Mercurius dulcis lunatus Schroederi), und das letztere Hartmanns eiſenhaltiges verſüßtes Queckſilber (Mercurius dulcis martialis Hartmanni). Letzteres kann auch aus gleichen Theilen des Rückſtandes von den eiſenhaltigen Salmiakblumen oder abſichtlich dazu bereiteten abgerauchten Eiſenchlorid und Calomel aufgetrieben, am kürzeſten aber durch bloßes Mengen aus 1 Theil ſublimirten Eiſenchlorid und 7 Theilen Calomel dargeſtellt werden.

Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Murias oxydi Hydrargyri corrosivus. Mercurius sublimatus corrosivus. Chloretum hydrargyricum. Bichloretum Hydrargyri. Salzſaures Queckſilberoxyd, ätzender Queckſilberſublimat. Queckſilberchlorid.

Das Queckſilberchlorid entſteht beim Verbrennen des Queckſilbers im Chlorgaſe, in welchem Gaſe ſich die Dämpfe des kochenden Queckſilbers ent-

zünden und mit blaſſer Flamme verbrennen; desgleichen bildet es ſich, wenn Queckſilberchlorür mit Königswaſſer erhitzt wird, oder wenn ein Gemenge von ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Kochſalz in der Glühhitze auf einander wirken. Der Queckſilberſublimat war ſchon vor der Ankunft der Europäer in China bekannt; die Bereitung deſſelben iſt zuerſt von Geber im 8. Jahrhundert beſchrieben worden. Im Jahr 1700 machte Kunkel ſeine Bereitungsmethode bekannt, die als die zweckmäßigſte auch jetzt noch gewöhnlich befolgt wird. Nach derſelben übergieße man in einer Retorte 12 Theile reines Queckſilber mit 20 Theilen Vitriolöl (wozu jedoch auch, wenn die Säure die gehörige Stärke beſitzt, 15 Theile hinreichen werden), bringe die Retorte in ein Sandbad und lege eine Vorlage unlutirt vor. Man gebe im Anfange gelindes, nach und nach verſtärktes Feuer; es entbindet ſich ſchweflige Säure und zugleich geht das Hydratwaſſer der Schwefelſäure herüber, indem ſich letztere als trockne Säure mit dem entſtandenen Queckſilberoxyd zu ſchwefelſaurem Queckſilber verbindet. Das Feuer wird ſo lange unterhalten, bis keine übergehende Feuchtigkeit mehr bemerkbar iſt, wo es dann zuletzt, um das Salz in möglichſter Trockne zu erhalten, noch eine kurze Zeit beträchtlich verſtärkt werden muß. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerſchlagen, das völlig trockne Queckſilber herausgenommen, in einem ſteinernen Mörſer fein zerrieben und mit ſeinem gleichen Gewicht vorher recht gut ausgetrockneten fein zerriebenen Kochſalz innig gemengt, wobei man ſich vor Stäuben zu hüten hat. Das Gemeng wird nun in einen gläſernen Kolben gebracht (in welchen man auch, um die Gefahr des Stäubens des trocknen pulverigen Gemenges beim Zuſammenreiben zu vermeiden, die gepulverten Salze einzeln eintragen und durch ſorgfältiges Schütteln des Kolbens bei verſchloſſener Öffnung innig vermengen kann), welcher ſo geräumig ſeyn muß, daß ⅔ ſeines inneren Raums leer bleiben, derſelbe hierauf in einer Kapelle bis über die Hälfte des Umfangs ſeiner Kugel mit Sand umſchüttet und nun im Anfange ſehr mäßiges Feuer gegeben, damit ſich die Kugel gleichförmig erwärme, und ſolches dann allmählig bis zur ſchwachen Sublimationshitze verſtärkt. Zuerſt wird immer noch etwas Waſſerdunſt und ſalzſaures Gas entweichen, dann aber das Queckſilberchlorid dampfförmig auftreten und ſich im obern Theile des Kolbens als eine anfangs lockere, nach und nach aber compakter werdende kryſtalliniſche Maſſe anlegen. Um das Verſtopfen des Halſes, deſſen Mündung übrigens offen bleiben muß, zu verhüten, ſteckt man in den Kolben eine gläſerne Röhre, die bis auf die im untern Theil des Kolbens befindliche Salzmaſſe reicht. Die Röhre wird bei zu dichter Anhäufung des Sublimats zuweilen herausgezogen und wieder eingeſenkt, wodurch immer eine Öffnung unterhalten werden muß. Gegen Ende der Arbeit iſt die Hitze bis zum Glühen des Kapellenbodens zu verſtärken und erſt dann die Arbeit als beendigt anzuſehen, wenn nichts mehr aufſteigt. Nach dem Erkalten wird das Sublimirgefäß zerbrochen, der im Halſe und im obern Theile des Kolbens befindliche Sublimat herausgenommen, und derſelbe in gläſernen oder porzellanenen Gefäßen aufbewahrt. Das am Boden befindliche Glauberſalz muß we-

gen möglicher Verunreinigung durch Ätzſublimat weggeworfen werden. Dieſe Arbeit iſt allerdings mit einiger Gefahr verbunden, indem man dem Einſchlucken der Sublimatdämpfe bei nicht gehöriger Vorſicht ausgeſetzt iſt. Vollkommene Trockenheit des Gemenges iſt vorzüglich nothwendig; denn dem nicht vollkommen trocknen ſchwefelſauren Queckſilber hängt nicht bloß Feuchtigkeit, ſondern auch noch freie Schwefelſäure an, die, ehe noch die gegenſeitige Zerſetzung beider Salze erfolgt, aus dem Kochſalze Salzſäure in Dampfgeſtalt entbindet, welche nicht nur dem Arbeiter nachtheilig wird, ſondern, indem ſie Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ſich im obern kältern Theil des Kolbens in Tropfen anſammelt, die nun in den untern ſehr heißen Theil des Kolbens zurückfallen, wodurch ein Zerſpringen deſſelben bewirkt, und dadurch der ganze Arbeitsort mit giftigen Dämpfen angefüllt werden kann. Es iſt auch die Sublimation unter einem gut ziehenden Schornſtein vorzunehmen, wo dann die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe durch den Luftzug von dem Arbeiter entfernt werden. Man kann auch die Sublimation des Gemenges aus Kochſalz und ſchwefelſ. Queckſilber in einer weithalſigen Retorte vornehmen, die nur bis zum dritten Theil damit angefüllt worden, und mit welcher eine Vorlage, die etwas Waſſer enthält, ohne Lutum verbunden iſt.

Eine andere Methode, nach welcher der Queckſilberſublimat zuweilen in Fabriken dargeſtellt wird, iſt folgende: Man löſt Queckſilber in Salpeterſäure heiß auf, verdampft die Auflöſung bis zur Trockne, vermengt das trockne Salz mit gleichen Theilen bis zur Weiße gebranntem Eiſenvitriol und trocknem Kochſalz, ſchüttet das Gemenge in eine geräumige Retorte mit angelegter Vorlage und unterwirft es dann auf die vor angezeigte Weiſe der Sublimation. Nach geendigter Arbeit findet ſich in der Vorlage Salpeterſäure, im Halſe der Retorte aber ätzender Queckſilberſublimat.

Ein ſehr einfaches Verfahren, den Queckſilberſublimat auf naſſem Wege darzuſtellen, beſteht darin, daß man rothes Queckſilberoxyd in Salzſ. auflöſt und die Auflöſung entweder bis zur Kryſtalliſation oder bis zur Trockne verdunſtet.

Weſtrumb (Handb. der Apothekerk. 3. Ausg. 6te Abth. S. 300) bereitet den Ätzſublimat auf die Weiſe, daß er eine in der Wärme bereitete Auflöſung des Queckſilbers ſo lange mit ſtarker Salzſäure verſetzt, bis der anfänglich entſtehende weiße Niederſchlag wieder aufgelöſt iſt. Die Auflöſung gibt, in der Kälte ſtehend, ein Salz in langen biegſamen Nadeln, welches ſchnell mit etwas kaltem Waſſer abzuwaſchen und zwiſchen Löſchpapier zu trocknen iſt. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit gibt durch Abdampfen und Abkühlen noch mehrere Kryſtalle, die genau ſo zu behandeln ſind. Das gewonnene Salz iſt ätzendes Queckſilberchlorid, welches von dem durch Sublimation bereiteten nur in ſeiner äußern Form verſchieden iſt. Die zurückbleibende, nicht ferner kryſtalliſirende Lauge beſteht aus Salpeterſäure, Salzſäure und etwas Queckſilberſalz.

Bei der Bereitung des Queckſilberſublimats nach der erſten Vorſchrift aus einem Gemenge von ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Kochſalz treten

der Sauerſtoff und die Schwefelſäure mit dem Natrium des Kochſalzes zu Glauberſalz zuſammen, und das dadurch in Freiheit geſetzte Chlor geht an das Queckſilber über, dieſes in Chlorid verwandelnd, welches wegen ſeiner Flüchtigkeit in der Hitze dampfförmig aufſteigt und ſich an dem kältern Theil des Sublimirgefäßes in feſter Form verdichtet. Im 2ten Proceß entbindet die Schwefelſ. des Eiſenvitriols aus dem Kochſalz Salzſäure, die das ſalpeterſaure Queckſilberſalz in Queckſilberchlorid und Salpeterſäure zerſetzt; die anfangs an den Eiſenkalk tretende Salpeterſäure wird durch die Hitze wieder davon getrennt, geht in die Vorlage tropfbarflüſſig über, und indem das Queckſilberchlorid ſich ſublimirt, bleibt das Eiſenoxyd mit dem entſtandenen Glauberſalz auf dem Boden des Sublimirgefäßes zurück. Werden Queckſilberoxyd und Salzſäure mit einander erhitzt, ſo tritt der Waſſerſtoff der Säure mit dem Sauerſtoff des Oxyds zu Waſſer, das reduzirte Queckſilber aber mit dem freigewordenen Chlor der Säure zu Chlorid zuſammen. Derſelbe Erfolg findet ſtatt, wenn zu dem aufgelöſten Queckſilberſalpeter Salzſäure geſetzt wird, wo durch den Sauerſtoff des Oxyds ſo viel Salzſäure ſich in Chlor umändert, daß dieſes mit dem Queckſilber die dem Queckſilberoxyde entſprechende Verbindungsſtufe, d. h. das Queckſilberchlorid, darſtellt. Die erſten Niederſchläge, die beim Zugießen der Salzſäure zu der Queckſilberſalpeterlöſung gewöhnlich entſtehen, rühren von einem Antheil Oxydulſalze her, durch welches nur ſo viel Chlor frei gemacht wird, daß Calomel entſteht, welches als eine unlösliche Verbindung einen weißen Niederſchlag bildet. Bei fernerem Zuſetzen der Salzſäure wird dann durch die freigewordene Salpeterſäure Chlor frei gemacht und das Calomel in Sublimat umgewandelt. Noch eine andere Bereitungsart des Sublimats, die ſich auf die Zerlegung des ſchwefelſauren Queckſilberoxyds durch Kochſalz auf dem naſſen Wege gründet, beſteht darin, daß man in eine heiße Löſung von 8 Th. trocknem Kochſalz in der 8fachen Menge W. nach und nach unter beſtändigem Umrühren 18½ Theile trocknes ſchwefelſaures Queckſilber einträgt, das Ganze dann ſo lange digerirt, bis aller anfänglich gebildete gelbe Präcipitat verſchwunden iſt, hierauf die Flüſſigkeit filtrirt und erkalten läßt, wo das ſalzſaure Queckſilberoxyd (Sublimat) in Kryſtallen anſchießt.

Das ſublimirte Queckſilberchlorid ſtellt eine ſchwere, weiße, durchſcheinende Maſſe von ſpießig kryſtalliniſchem Bruch dar, deren ſp. G. 5,14 beträgt. Es wird im Großen fabrikmäßig dargeſtellt und nur ſelten in den Apotheken bereitet. Aus den holländiſchen Fabriken erhalten wir dieſes Salz in Schachteln von der Größe der Sublimirtöpfe (indem dort die Sublimation in irdenen mit einem Deckel verſehenen Töpfen geſchieht); aus den engliſchen, wo man es in weißgläſernen Kolben auftreibt, kommt es in kleinern, 12 bis 15 Pfund ſchweren Broden zu uns. Jetzt wird es auch ſehr häufig in Deutſchland fabrikmäßig bereitet. Das auf naſſem Wege durch Kryſtalliſation dargeſtellte Queckſilberchlorid kryſtalliſirt in farbloſen, durchſichtigen, nadelförmigen oder plattgedrückten 4ſeitigen Prismen; aus einer alkoholiſchen Auflöſung erhielt es Mitſcherlich durch langſames Verdampfen in gut be-

ſtimmbaren Kryſtallen, deren Grundform ein gerades rhombiſches Prisma iſt. Dieſe letztere Kryſtallform erſcheint vorzüglich ausgebildet, wenn man eine Löſung von Chlorzink mit Queckſilberchlorid ſättigt und dieſe der freiwilligen Verdunſtung überläßt. Das reine Queckſilberchlorid ſchießt zuerſt an; die davon abgegoſſene Flüſſigkeit aber liefert durch weiteres Verdunſten ein Doppelſalz von Queckſilberchlorid und Chlorzink oder, nach Bonſtorff, chlorqueckſilberſaures Chlorzink (Pogg. Annal, XVII. S. 248). Sowohl das ſublimirte, als das kryſtalliſirte Queckſilberchlorid (welches letztere ebenfalls kein Waſſer enthält) iſt an der Luft beſtändig, es ſchmilzt bei einer höheren Temper., kommt dann ins Kochen und verflüchtigt ſich vollſtändig ohne Zerſetzung, ſoll auch ſchon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verdunſten. Die Hitze, in welcher es ſich ſublimirt, iſt niedriger, als die, bei welcher das Queckſilberchlorür aufſteigt. Sein Geſchmack iſt äußerſt ſcharf widrig metalliſch, ſehr lange anhaltend und ſchon in kleiner Gabe als ein heftiges Gift wirkend, weshalb man ſich auch bei dem Zerreiben deſſelben ſehr vor dem aufſteigenden Staub in Acht zu nehmen hat. Es löſt ſich in 16 Th. kalten und 3 Th. kochenden Waſſers, in 2½ Th. kalten und 1⅙ kochenden Alkohols und in 3 Th. kalten Äthers auf. Seine Löslichkeit in den beiden letzteren Flüſſigkeiten wird durch Zuſatz von Kampher, und ſeine Löslichkeit im Waſſer durch Zuſatz eines Chlormetalls ſehr vermehrt. Die Löſung röthet Lakmus. Werden dieſe Auflöſungen durch künſtliche Wärme an freier Luft verdampft, ſo entweicht mit den Dämpfen eine kleine Quantität des Salzes, und dieſe nehmen einen eigenen ſcharfen Geruch an (die Verflüchtigung des Sublimats mit den Waſſerdämpfen wird aber von Devergi [ſ. unten] widerſprochen). Das Abdampfen einer Auflöſung dieſes Salzes muß daher ſtets unter einem gut ziehenden Schornſteine geſchehen. Simon (Pogg. Ann. XXXVII. S. 553) fand, daß ohne Anwendung von Wärme durch bloßes Schütteln 6 Unz. 2 Dr. Kampher und 4 Unz. ʒj Sublimat mit 1 Unze Alkohol ſich zu einem Gemiſch verbinden, welches die Conſiſtenz eines Mellago beſitzt. Dabei erzeugt ſich Calomel und die von dieſem getrennte Flüſſigkeit bleibt bei gewöhnlicher Temper. unverändert. In der verdünnten und filtrirten Flüſſigkeit wieſen Reagentien den Sublimat unverändert nach. Verſuche über das Verhalten des Sublimats zu Kampher und Ölen ohne Mitwirkung von Alkohol zeigten, daß der Sublimat von Kampher und ſolchen Ölen, in deren Zuſammenſetzung Kampher eingeht, nicht ohne Zerſetzung gelöſt, von kampherfreien Ölen aber gar nicht angegriffen werde. Die Sauerſtoffſäuren zerſetzen den Queckſilberſublimat nicht; von Salpeterſäure wird er in der Hitze zwar leichter, als von Waſſer aufgelöſt, kryſtalliſirt aber beim Erkalten wieder heraus. Salzſäure löſt ihn in der größten Menge auf, die kochend heiß geſättigte Auflöſung erſtarrt beim Erkalten zu einer feſten kryſtalliniſchen Maſſe von perlmutterartigem Glanze, die aber ſchon in der warmen Hand wieder zerfließt. Dieſe Verbindung hält Berzelius für ein ſaures Salz. Der Luft ausgeſetzt verwittert ſie, den Überſchuß von Säure verlierend, und hinterläßt nur ein neutrales Salz. Die Sublimatauflöſung ſetzt am Sonnenlichte nach einiger Zeit

Calomel ab und läßt Salzſäure und Sauerſtoffgas (von Waſſerzerſetzung) frei werden. Schwefelwaſſerſtoffgas bewirkt in geringer Menge einen weißen, in größerer einen ſchwarzen Niederſchlag (ſ. Acid. hydrothion.). Zinnchlorürlöſung bewirkt noch bei einer 40,000fachen Verdünnung eine ſchwarzgraue Trübung, von ſich ausſcheidendem metalliſchem Queckſilber. Phosphor und die meiſten Metalle zerlegen den Sublimat ſowohl in der Hitze, als auch auf naſſem Wege. Eine blanke Kupfermünze, ſo wie Goldblättchen, die mit Zinnblättchen umwunden ſind, nehmen in der Sublimatlöſung liegend das Queckſilber auf, und erſtere erhält durch Reiben Silberglanz. Wird die Auflöſung des Sublimats in Alkohol angezündet, ſo bleibt, nachdem der Alkohol abgebrannt iſt, mit Calomel vermengter Sublimat im Rückſtande. Durch reine fixe Alkalien und alkaliſche Erden, ſo wie durch reine und kohlenſaure Talkerde wird ſeine Auflöſung zerſetzt, und orangegelbes Queckſilberhydrat gefällt, welches letztere ſich aber erſt in dem Momente der Zerſetzung dadurch bildet, daß der Sauerſtoff der Baſe an das Queckſilber, das Chlor aber an die metalliſche Grundlage des Alkali oder der Erde geht. Ätzammoniak gibt einen weißen Niederſchlag, den ſogenannten weißen Queckſilberpräcipitat, beſtehend aus Salmiak und Queckſilberoxyd. Doppelt kohlenſaure fixe Alkalien fällen aus der Sublimatlöſung weißes kohlenſaures Queckſilberoxyd (?), das aber an der Luft bald eine braunrothe Farbe annimmt. Die einfach kohlenſauren Alkalien erzeugen einen braunrothen Präcipitat, der aus Queckſilberoxyd mit Queckſilberchlorid verbunden beſteht. Jodkalium fällt die Sublimatlöſung ſcharlachroth, der geringſte Überſchuß des Jodkaliums löſt aber den Niederſchlag wieder auf oder verhindert ſein Erſcheinen. Mit electropoſitiven Chlormetallen bildet der Queckſilberſublimat Doppelſalze. Von vielen organiſchen Subſtanzen, wie Mehl, Extracten, Ölen, Fetten, Harzen ꝛc. wird der Sublimat ſchneller oder langſamer zerſetzt, unter Reduktion zu Chlorür (Calomel). Simon (B. Rep. u. R. 2 B. S. 160) ſtellte mehrere Verſuche mit Gemengen von Sublimat und ſolchen Stoffen an, mit denen er gewöhnlich verordnet wird, und welche am meiſten zerſetzend auf ihn einwirken. Es ergab ſich aus dieſen Verſuchen, daß der Sublimat von den Abkochungen extractivſtoffhaltiger Körper ſehr raſch und heftig eine Zerſetzung erfährt, welche Zerſetzung ſtärker bei den Abkochungen der Vegetabilien iſt, als bei der Solution der aus eben denſelben Stoffen bereiteten Extracte. Eine Abkochung von 1 Unze Sarſaparill mit 3 Gran in deſt. W. gelöſten Sublimat verſetzt trübte ſich ſogleich, und nach 24 Stunden hatte ſich ein Niederſchlag abgeſetzt, der durch Ammoniakfl. vollkommen ſchwarz wurde. Die überſtehende Flüſſigkeit war viel heller, als vor dem Zuſetzen der Sublimatlöſung, und enthielt nur geringe Spuren dieſes Salzes. Daß die Zerſetzung bei den Abkochungen der Vegetabilien ſtärker iſt, als bei der Solution der aus eben denſelben Stoffen bereiteten Extracte, beweiſt folgender Fall: Es wird einem Patienten eine Auflöſ. von 2 Dr. Extr. Sarsap. in 8 Unz. W. mit dem Zuſatz von 2 Scr. Liq. hydr. nitr. oxyd. verordnet. Die Mixtur war braun, beim Stehen einen Bodenſatz von braungelber Farbe abſetzend. Beim

Repetiren derſelben, wo kein Extract vorräthig war, wurde ſtatt deſſen eine angemeſſene Abkochung der Wurzel genommen. Dieſe Mixtur ſah ſchwärzlich aus, ließ einen grauſchwarzen voluminöſen Niederſchlag fallen und konnte von dem Kranken wegen des höchſt ſtyptiſchen, zum Brechen reizenden Geſchmackes nicht genommen werden. Abkochungen von Vegetabilien, welche zugleich Gerbſtoff enthalten (welcher, wie die Gallusſäure, die Sublimatlöſ. gelblich flockig niederſchlägt), wirken noch ſtärker zerſetzend auf den Sublimat. Von einer Auflöſung des succ. liquir. wird der Sublimat zwar auch zerſetzt, aber die überſtehende Flüſſigkeit enthält ungleich mehr Sublimat, als die nach der Zerſetzung filtrirte Sarſaparill-Abkochung. Der hier erhaltene und ſorgſam gewaſchene Niederſchlag war gelblich und färbte ſich mit Ammoniakflüſſigkeit ſchwarz, enthielt alſo Calomel. Eine Auflöſung des Bitterkleeextracts zerſetzte den Sublimat ſchnell, und die Flüſſigkeit zeigte nur noch wenig Sublimat. Die Abkochung des Bitterklees wirkte noch ſtärker zerſetzend. Althäaſchleim und arabiſches Gummi wirken nicht ſo ſtark zerſetzend auf den Sublimat, und eine Unze Zuckerſyrup, mit 3 Gran aufgelöſtem Sublimat verſetzt, blieb während 8 Tage vollkommen klar, und ſelbſt nach 3 Wochen hatte ſich nur eine einem Niederſchlag ähnliche Trübung geſenkt. Durch Opiumextract wird zwar der Sublimat theilweiſe in Calomel verwandelt, zum Theil verbindet er ſich aber mit den wirkſamen Grundſtoffen des Opiums zu mehr oder minder zuſammengeſetzten, auflöslichen Verbindungen. Durch Zimmtwaſſer wird der Sublimat nach Griſchow gefällt. Ameiſenſäure und noch beſſer ameiſenſaures Natrum fällen aus der verdünnten Auflöſung des Queckſilberſublimats höchſt fein zertheiltes Calomel. Die durch den äußerlichen Gebrauch des Silberſalpeters entſtehende ſchwarze Hautfärbung verſchwindet durch Waſchung mit Sublimatauflöſung; letztere vertilgt daher auch die ſogenannte unzerſtörbare Schrift, die durch Silberſalpeterlöſung auf der weißen Wäſche aufgetragen wird.

Die Auflöslichkeit des Sublimats wird, wie ſchon erwähnt worden iſt, durch die Chloralkalimetalle ſehr befördert, die damit eine Doppelverbindung eingehen. Bonsdorf (Pogg. Ann. XVII. 115) hat dabei gefunden, daß die durch den Ätzſublimat geröthete Lakmustinktur durch alle dieſe Chloride wieder gebläut wird. Er nennt dieſe Verbindungen, in ſo ferne er den Ätzſublimat als Chlorqueckſilberſäure betrachtet, Chlorqueckſilberſalze. Derſelbe hat auch ein kryſtalliſirtes Salz beſchrieben (Berz. Jahresb. 15. S. 171), das aus 3 Chlorverbindungen, nehmlich aus Queckſilberchlorid, Chlorkupfer und Chlorkalium beſteht. Schon längſt bediente man ſich daher des Salmiaks, um den Sublimat auflöslicher zu machen. Das aus der Verbindung beider Chloride entſtehende Salz (Alembrothſalz) verbindet ſich zwar mit mehreren organiſchen Subſtanzen ohne Zerſetzung, wird aber doch durch manche Brunnenwaſſer zerſetzt, die daraus Merc. praec. alb. niederſchlagen. Nach Winkler (Rep. XXXV. S. 66) eignet ſich das Kochſalz beſſer zu dieſem Zweck, indem die mit Kochſalz verſetzte Sublimatauflöſung von keiner Subſtanz zerſetzt wird, von der der Sublimat allein nicht auch zerſetzt würde.

Mit fetten und ätheriſchen Ölen erhitzt ſich der Queckſilberſublimat unter Bildung von Kohle zu Calomel und Salzſäure; mit Terpentinöl bildet ſich zugleich eine Art künſtlicher Kampher; mit Nelkenöl und Pfeffermünzöl deſtillirt eine purpurfarbige Verbindung von Salzſäure mit dem Öl über. Trautwein (Rep. 12. B. S. 159) erwähnt eines Queckſilberſalzes, das, zwiſchen dem Sublimat und Calomel ſtehend, bei Bereitung des Sublimats im Großen aus ſchwefelſ. Queckſilber mit Kochſalz gewonnen wird, wenn die ſublimathaltigen, bisweilen auf dem Glauberſalzrückſtande zurückbleibenden Rinden geſammelt und einer neuen Sublimation unterworfen werden, wo es eine von dem eigentlichen Sublimate leicht zu ſondernde eigene Schicht als Unterlage bildet. Es nimmt noch gegen den 8. Theil ſeines Gewichts metalliſches Queckſilber auf und gibt dann erſt bei erneuerter Sublimation Calomel. Von Anſehen und im Gehalt nähert ſich dieſe Verbindung mehr dem Calomel, als dem Sublimat, von welchen beiden übrigens ein praktiſcher Takt und Blick es leicht unterſcheidet.

Baſiſches Queckſilberchlorid hat Phillip durch theilweiſe Zerſetzung des Ätzſublimats mittelſt kohlenſauren Kalks oder durch Behandlung des erſtern mit Queckſilberoxyd dargeſtellt. Schon Donovan erwähnt indeſſen einer dergleichen Verbindung, die er aus der Sublimatlöſung durch Fällung mit einer unzureichenden Menge eines fixen Alkalis erhalten hatte. Dieſes baſiſche Salz iſt dicht, kryſtalliniſch, mehr oder weniger glänzend, kaum in kaltem, wenig in kochendem Waſſer auflöslich und zerfällt in ſtarker Hitze in Ätzſublimat, Calomel und Queckſilber. Das von Soubeiran mittelſt Fällung der Sublimatlöſung durch kohlenſaure fixe Alkalien erhaltene baſiſche Salz, von ihm Queckſilberoxychlorid genannt, iſt deutlich kryſtalliniſch, dem loſen Magneteiſenſteine nicht unähnlich und zerſetzt ſich beim Erhitzen in einer Glasröhre in rothes Oxyd und Sublimat. Es beſteht aus 2 At. Queckſilberchlorid und 5 At. Oxyd.

Die Reinheit des Queckſilberſublimats läßt ſich an ſeiner Auflöslichkeit in Waſſer, Alkohol und Äther, ſo wie an dem angezeigten Verhalten in hoher Temperatur erkennen. Enthält er Calomel, ſo bleibt dieſes bei ſeiner Auflöſung in den genannten Flüſſigkeiten zurück und nimmt, mit Kalkwaſſer oder Ätzlauge übergoſſen, eine ſchwarze Farbe an. Man glaubte früher, daß der in Holland bereitete Queckſilberſublimat mit weißem Arſenik verfälſcht ſey, eine Verfälſchung, die jedoch höchſt unwahrſcheinlich erſcheint. Der Arſenik würde dann beim Auflöſen des Sublimats in Äther unaufgelöſt zurückbleiben, und dieſer Rückſtand, auf glühende Kohlen geſtreut, den bekannten Knoblauchgeruch verbreiten. Der Queckſilberſublimat iſt eine Verbindung von 1 At. Queckſilber mit 1 Doppelatom Chlor und beſteht in 100 Th. aus 74,08 Queckſilber und 25,92 Chlor, ſo daß, wenn nichts verloren ginge, von 12 Unzen Queckſilber 16,19 Sublimat erhalten werden müßten.

Der Sublimat wird in der Heilkunſt ſowohl innerlich, als äußerlich verordnet. Man muß aber hiebei auf die oben erwähnten Erfahrungen Rückſicht nehmen und ihn nicht mit den Subſtanzen vermiſchen, die eine Zerſetzung

deſſelben veranlaſſen. Er dient übrigens auch zur Aufbewahrung gewiſſer anatomiſcher Präparate, zur Bewahrung der Leichen gegen die Verweſung, der Tinte gegen das Schimmeln ꝛc. Bei Vergiftungen mit demſelben iſt, den Erfahrungen Orfilas zufolge, Eiweiß ein vortreffliches Gegenmittel. Tadbei hat auch den Kleber ſehr wirkſam gefunden. Dr. Hort (B. Rep. 48. B. S. 288) rettete einen Kranken, der ½ Theelöffel voll Sublimat in einer Taſſe warmen Waſſers genommen hatte, und bei dem vergebens Aderlaß, Eiweiß, Zuckerwaſſer ꝛc. angewendet worden waren, durch fein pulveriſirte Holzkohle mit Haberſchleim, ſtündlich 1 Theelöffel. Obſchon die Darmentzündung bereits den höchſten Grad erreicht hatte und in Brand überzugehen drohte, erfolgte doch ſchnell Erleichterung und völlige Geneſung.

Zur Entdeckung des Queckſilberſublimats iſt das friſch bereitete Zinnchlorür vorzüglich geeignet, welches in verdünnter Auflöſung deſſelben (ſ. oben) einen grauen Niederſchlag hervorbringt. Bei ſehr verdünnten Auflöſungen muß man etwas Salzſäure zuſetzen, indem das Chlorzinn durch bloßes Waſſer zerſetzt wird. Eiweißſtoff hindert die Wirkung dieſes Reagens nicht; iſt aber derſelbe coagulirt, ſo enthält die Flüſſigkeit keinen Sublimat mehr; dieſer wird aber in dem coagulirten Eiweißſtoff durch das Zinnchlorür entdeckt, indem ſchon einige Tropfen denſelben ſchwarz färben. Schwefelwaſſerſtoffſäure und ſchwefelwaſſerſtoffſ. Schwefelammonium ſind faſt eben ſo empfindliche Reagentien auf den Queckſilberſublimat, wie das Zinnchlorür. Unter allen Mitteln aber, das Queckſilber in ſehr verdünnten Löſungen zu entdecken, iſt das von Smithſon angewandte, beſtehend in einem Goldblättchen von einigen Linien Breite und mehreren Zoll Länge und einem genau darauf gelegten Zinnblättchen, die dann ſpiralförmig zuſammengedreht werden, das empfindlichſte. Doch auch hier findet ſich eine Grenze, daher ſehr verdünnte Flüſſigkeiten allemal concentrirt oder beſſer ganz abgeraucht, und der Rückſtand wieder in Waſſer gelöſt werden ſoll. Die Verflüchtigung des Sublimats mit den Waſſerdämpfen iſt nach Devergi (Ph. C. B. 1834. S. 553) hiebei nicht zu befürchten; denn als er eine Auflöſung von 6 Gran Sublimat in 4 Unz. Waſſer zur Trockne verdunſtete, wog der Rückſtand genau wieder 6 Gran; desgleichen wurde ¼ Gran Sublimat in 20000fach W. aufgelöſt und bis zu ½ Unze Rückſtand deſtillirt; der Rückſtand zeigte noch den ganzen Gehalt des Queckſilberſalzes, das Deſtillat ließ aber durch die Reagentien keine Spur davon entdecken. Die erwähnten Metallblättchen läßt man nun in der durch einige Tropfen Salzſäure geſchärften Flüſſigkeit liegen, wo ſich früher oder ſpäter das Goldblatt weiß färbt. Um nun das Queckſilber iſolirt darzuſtellen, trennt man das Goldblatt vom Zinnblatt; dieſes behandelt man mit Salzſäure, welche das Queckſilber ungelöſt zurückläßt; jenes erhitzt man über der Lampe in einer ausgezogenen Glasröhre und erhält ſo ſublimirte Queckſilberkügelchen, die wenigſtens durch die Lupe deutlich zu erkennen ſind. Auf dieſe Weiſe läßt ſich das Queckſilber bis zur 80000fachen Verdünnung nachweiſen, nicht durch Färbung des Goldes allein, ſondern durch iſolirt dargeſtelltes Queckſilber. In concentrirten Queckſilberſublimatlöſungen reicht ſchon

ein Kupferſtab und Silberauflöſung, jener zur Entdeckung des Queckſilbers, dieſer zu der des Chlors völlig hin. In ſo verdünnten dagegen, wie ſie meiſt in gerichtlichen Fällen vorkommen, reichen ſie nicht aus. Iſt der Sublimat durch organiſche Subſtanzen ganz oder zum Theil zerſetzt, wie dieß der Fall ſeyn wird, wenn man die im Magen der an Vergiftungen mit Sublimat geſtorbenen Perſonen befindlichen Stoffe zu unterſuchen hat, ſo werden ſowohl dieſe, als der in Stücke zerſchnittene Magen in einer Porcellanſchale bis zum Kochen erhitzt, die Flüſſigkeit filtrirt, und dieſe auf die vorerwähnte Weiſe mit den Metallblättchen geprüft, der feſte Antheil aber wieder gelinde erhitzt, mit kleinen Mengen rauchender Salzſäure verſetzt, wo die feſten Theile bald eine braune Farbe annehmen und eine gleichmäßige Brühe bilden, worauf die Erhitzung noch ſo lange fortzuſetzen iſt, bis die Salzſäure größtentheils verjagt iſt, nie aber ſo weit, daß die Maſſe feſt wird, indem dieſe ſonſt in Waſſer unauflöslich werden würde. Man verdünnt jetzt das Ganze gehörig mit Waſſer und leitet, wenn Alles aufgelöſt oder gleichmäßig in der Flüſſigkeit verbreitet iſt, durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Entbindungsröhre ſo lange Chlorgas hindurch, bis die Maſſe weißlich erſcheint; ein ſich etwa dabei bildender Bodenſatz muß durch ſorgfältiges Umſchütteln des Gefäßes immer wieder in die Höhe gebracht werden. Die Flüſſigkeit wird nun filtrirt, und ein Gold- und Zinnblättchen hinein gebracht. Bleicht ſich das Gold ſogleich, ſo iſt viel Queckſilber da; man läßt nun 3—4 ſolcher Blättchen 24 Stunden darin, oder beſſer, man bringt die Flüſſigkeit zum Kochen und wirft nach und nach gut abgefeilte Zinnblättchen hinein. Ein Theil ihrer Oberfläche wird weiß und fettig, ein anderer ſchwarzgrau und rauh. Man fährt nun damit ſo lange fort, jedes Blättchen etwa 5—6 Minuten mit der Flüſſigkeit in Berührung laſſend, bis ſie endlich durchaus ſchwarzgrau erſcheinen, wo das Eintragen zu beendigen iſt. Nachdem ſämmtliche Blättchen zwiſchen Fließpapier getrocknet ſind, wird ihre Oberfläche abgeſchabt, jedoch ſo, daß man eine bemerkbare Lage metalliſches Zinn mit fortnimmt. Die Späne werden nun in eine unten geſchloſſene ausgezogene Glasröhre gebracht, in die man vorher eine Papierrolle geſteckt hat, damit nichts an den Wänden hängen bleibe, worauf das Ende der Röhre bis zum Rothglühen erhitzt wird. Das Queckſilber ſublimirt ſich in metalliſcher Geſtalt. Das Zinn muß übrigens ganz ſchwefelfrei ſeyn, damit kein Schwefelqueckſilber mit ins Spiel kommen kann. In allen Fällen kann man noch metalliſches Queckſilber finden, ſelbſt nach mehreren Jahren, nachdem der Sublimat auf die thieriſchen Stoffe gewirkt hat, wenn man dieſe Stoffe mit Kali vermengt und erhitzt. Beweiſt das Daſeyn des Metalls nicht auch gerade den Sublimat, ſo weiß man doch, daß ein Queckſilberpräparat vorhanden war.

Das **Aqua phagadenica** iſt ein aus Queckſilberſublimat und Kalkwaſſer beſtehendes Arzneimittel, das noch häufig äußerlich angewendet wird. Es wird am zweckmäßigſten aus 4 Unzen Kalkwaſſer und 8 Gran Ätzſublimat zuſammengeſetzt, welchen letztern man in möglichſt geringer Quantität

Waſſer auflöſt und dann das Kalkwaſſer hinzugießt. Es muß jedesmal vor dem Gebrauch umgeſchüttelt werden. Bei dieſem Verhältniß von Kalkwaſſer erfolgt die Zerlegung des Sublimats in gelbes Queckſilberoxydhydrat vollkommen; das phagadäniſche Waſſer beſitzt daher eine gelbe Farbe, trübt ſich bei Einblaſen von Luft, bedeckt ſich mit einem an der Luft beſtändigen Häutchen, wirkt nicht auf Kupfer und wird durch hydrothionſaures Schwefelkalium nicht merklich braun. Das Queckſilberoxydhydrat befindet ſich in dem aufgeſchüttelten Waſſer nur mechaniſch vertheilt; doch enthält es etwas weniges Oxyd wirklich gelöſt, vielleicht, wie Buchner (Rep. 27. B. S. 289 Anmerk.) vermuthet, als auflösliches baſiſches Queckſilberſalz mit Chlorcalcium (chlorqueckſilberſaurer Kalk) verbunden. Bei einem größeren Verhältniß des Sublimats zum Kalkwaſſer iſt der Niederſchlag nicht mehr reines Oxydhydrat, ſondern er beſteht aus Oxychlorid von ziegelrother Farbe. Die Flüſſigkeit, in welcher dieſer Niederſchlag ſich befindet, erleidet an der Luft keine Veränderung, und trübt ſich nicht durch Einblaſen der Lungenluft, enthält folglich keinen freien Kalk mehr, demungeachtet färbt ſie das durch Säure geröthete Lakmus blau, und den Veilchenſaft grün. Sie enthält etwas Oxychlorid des Queckſilbers aufgelöſt, trübt ſich daher durch hydrothionſaures Schwefelkalium ſchwarz und gibt einen Niederſchlag. Hineingelegtes Kupfer wird davon weiß. Wird Gummi in Kalkwaſſer gelöſt, und dann der in wenig Waſſer gelöſte Queckſilberſublimat zugeſetzt, ſo erfolgt erſt nach 8 Stunden ein grauer Niederſchlag; wird der Ätzſublimat zuvor mit Kalkwaſſer zerſetzt, und nachher Gummi zugemiſcht, ſo geht die röthlichgelbe Farbe des Niederſchlags nach einiger Zeit in Grau über. Eine verdünnte Queckſilberſublimatlöſung bleibt, mit Kalkwaſſer vermiſcht, entweder ganz klar, oder färbt ſich nur wenig gelbröthlich. 1 Gran Sublimat in 1 Unze deſt. W. gelöſt, und die Auflöſung mit 3 Unz. Kalkwaſſer gemiſcht bleibt ganz klar. Wird aber 1 Gr. Sublimat in 1 Drachme deſt. W. gelöſt, und dieſe Auflöſung zuerſt mit Kalkwaſſer und nachher mit deſt. W. vermiſcht, ſo beſitzt das Gemenge die gewöhnliche gelbe Farbe. Wird die Sublimatauflöſung vorher mit Opiumextraktlöſung vermiſcht, und dann Kalkwaſſer zugegoſſen, ſo entſteht nicht der gewöhnliche pomeranzengelbe Niederſchlag, ſondern ein ſchmutzig grünlicher, der wahrſcheinlich mekonſaures Queckſilberoxyd iſt.

Der Liquor cupri muriatici mercurialis wird nach Köchlin bereitet, indem man eine Drachme Mercurius dulcis in einer Unze Salzſäure kochend auflöſt und die Löſung mit Kupferoxydammoniak ſo lange verſetzt, bis die entſtandene dickliche Flüſſigkeit ſich wieder aufhellt, was bei ungefähr 5 Unzen geſchehen ſoll. Die Auflöſung des Calomels kann durch Zuſatz von 1 Quentl. Salpeterſäure befördert werden. 2 Drachmen dieſer Flüſſigkeit, mit 20 Unzen Waſſer vermiſcht, geben die Aqua antimiasmatica composita Köchlini. Dieſes Präparat iſt jedoch nichts Anders, als eine Vermiſchung des oben bei Cupr. muriatic. erwähnten Liq. cupr. ammoniat. mur. mit ätzendem Queckſilberſublimat und überſchüßiger Salzſäure.

Queckſilberſublimat und Salmiak verbinden ſich auf eine ſo innige Weiſe, daß beide Salze weder durch Kryſtalliſation, noch durch Sublimation geſchieden werden können. Dieſe Verbindung iſt von den älteren Chemikern mit dem Namen Alembrothſalz (d. h. den Schlüſſel der Kunſt) Salz der Weisheit bezeichnet worden; ſie wird durch Auflöſen gleicher Theile Queckſilberſublimat und Salmiak in Waſſer dargeſtellt. Die Kryſtalle, welche dieſes Salz liefert, ſind denen der einfachen Salze nicht unähnlich. In Waſſer iſt es ſehr leicht auflöslich. Es iſt ein Doppelſalz, welches aus Chlorammonium und Queckſilberchlorid beſteht.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Murias oxydi hydrargyri ammoniacalis. Mercurius praecipitatus albus, Oxydum hydrargyricum cum chloreto ammonii. Salzſaures Ammoniakqueckſilber. Weißer Queckſilberpräcipitat.

Wenn man die Auflöſung des ſo eben erwähnten Alembrothſalzes mit einer kohlenſauren Kali- oder Natrumauflöſung verſetzt, ſo fällt ein weißes unauflösliches Pulver zu Boden, welches das verlangte Präparat iſt. Die gewöhnlichſte Bereitung dieſes Präparats geſchieht auf die Weiſe, daß man gleiche Theile Queckſilberſublimat und Salmiak in 8 bis 9 Th. kochend heißem deſtillirtem Waſſer auflöſt und zu der erkalteten Auflöſung dann ſo lange eine Auflöſung des kohlenſ. Natrums vorſichtig hinzugießt, als noch ein weißer Niederſchlag entſteht. Da durch zu viel zugegoſſene Natrumlöſung der Niederſchlag eine gelbe Farbe annimmt, ſo muß man gegen das Ende die alkaliſche Auflöſung nur langſam unter beſtändigem Umrühren zuſetzen, und noch beſſer iſt es, wenn man von Zeit zu Zeit eine kleine Portion der Flüſſigkeit filtrirt und dieſer nur tropfenweiſe die natriſche Auflöſung zuſetzt, bis der Niederſchlag gelb erſcheint, um aus der verbrauchten Menge den noch zur weißen Präcipitation der ganzen Flüſſigkeit nöthigen Antheil berechnen zu können. Hat indeſſen der Niederſchlag ſchon eine gelbliche Farbe angenommen, ſo läßt ſich dieſe dadurch wegnehmen, daß man entweder etwas Salzſäure, oder beſſer eine Auflöſung von einigen Lothen Salmiak hinzugießt und Alles wohl unter einander rührt. Die Salzſäure darf aber nur tropfenweiſe unter beſtändigem Umrühren ſo lange zugeſetzt werden, bis die gelbe Farbe verſchwunden iſt; eine größere Menge löſt den Niederſchlag wieder auf. Hat ſich der Niederſchlag abgeſetzt, ſo wird die überſtehende Lauge abgegoſſen, derſelbe dann ſo lange mit deſtill. Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes völlig geſchmacklos abläuft, hierauf auf einem Filtrum von weißem Fließpapier geſammelt und zwiſchen vielem Papier an einem mäßig warmen Ort im Schatten, am beſten im bloßen Luftzuge, getrocknet. Das einfachſte und zweckmäßigſte Verfahren, dieſes Präparat darzuſtellen, beſteht darin, daß man Queckſilberſublimat in der 20fachen Menge kalten deſt. Waſſers auflöſt und die Auflöſ. al-

mählig und unter öfterem Umrühren mit Ätzammoniakflüſſigkeit vermiſcht, ſo lange, als noch ein weißer pulverförmiger Niederſchlag erfolgt, oder bis die Flüſſigkeit anfängt, alkaliſch zu reagiren, worauf man den Niederſchlag, wie vorhin angegeben, auswäſcht und trocknet. Winkler (B. Rep. n. R. 2. B. 68) empfiehlt, ein Gemeng von gleichen Theilen Sublimat und reinem Kochſalz in der 15fachen Menge Waſſer aufzulöſen, zu filtriren, durch Ätzammoniak bis zum leichten Überſchuß zu fällen, den Niederſchlag durch Schütteln fein zu zertheilen, abzufiltriren und, wie vorher, weiter zu behandeln. Derſelbe bemerkt ferner, daß auch weißer Präcipitat entſtehe, wenn man fein zerriebenes Queckſilberoxyd mit einer Löſung von Sublimat (1 At. Oxyd auf 1½ At. Chlorid) unter öfterem Durchſchütteln digerirt, das entſtandene graue kryſtalliniſche Oxychlorid mit Waſſer auswäſcht, trocknet, fein pulvert und mit der 6—8fachen Gewichtsmenge Ätzammoniak übergießt. Nach mehreren Tagen iſt die neue Verbindung völlig entſtanden. Nöthig iſt es aber, das Oxychlorid ſehr fein zu pulveriſiren.

Der weiße Queckſilberpräcipitat beſteht aus 1 At. Chlorammonium (Salmiak) und 2 At. Queckſilberoxyd. Bei Einwirkung des Ammoniaks auf das Queckſilberchlorid entſteht durch Waſſerzerſetzung Ammoniummetall und Queckſilberoxyd, ſo daß 1 At. Queckſilberoxyd und 2 At. Chlorammonium gebildet werden. Erſteres verbindet ſich im Bildungsmomente mit 1 At. des letztern zu baſiſchem Ammoniumqueckſilberchlorid (**Merc. praec. alb.**), welches als eine im Waſſer unauflösliche Verbindung ſich ausſcheidet, während das 2te Atom des Chlorammoniums in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt. Die Verwandtſchaft zwiſchen Queckſilberoxyd und Chlorammonium iſt ſo groß, daß beide ſich faſt unter allen Umſtänden, wo ſie mit einander in Berührung kommen, verbinden. Wenn auf die Auflöſung des Alembrothſalzes (Doppelverbindung aus Queckſilberchlorid und Chlorammonium) kohlenſaures Natrum einwirkt, ſo verbindet ſich das Natrium des kohlenſ. Natr., indem die Kohlenſäure des letztern gasförmig entweicht, mit dem Chlor des Queckſilberchlorids, der Sauerſtoff des Natrums aber mit dem Queckſilber zu Queckſilberoxyd, welches letztere, mit einem Theile des in der Flüſſigkeit vorhandenen Chlorammoniums ſich vereinigend, als weißer Präcipitat zu Boden fällt. Mehr zugeſetztes Natr. wirkt zerſetzend auf den Salmiak des Niederſchlags ein, ſcheidet das mit ihm verbunden geweſene Queckſilberoxyd aus, wodurch nun das Präparat eine mehr oder weniger gelbliche Farbe erhält, je nachdem mehr oder weniger Salmiak zerſetzt und Oxyd ausgeſchieden wurde. Zugeſetzte Salzſäure bewirkt die Herſtellung der weißen Farbe nur dadurch, daß ſie das ausgeſchiedene Oxyd auflöſt, es alſo aus dem Präcipitat entfernt, Salmiak aber dadurch, das er ſich mit dem ausgeſchiedenen Oxyd verbindet und die vorige Zuſammenſetzung wieder herſtellt.

Früher wurde der weiße Präcipitat oft auch nach andern Methoden bereitet, die ihn aber in verſchiedenem Zuſtande lieferten. So fällte man z. B. die Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure mit Salzſäure oder Kochſalzauflöſung, und betrachtete das auf dieſe Weiſe gewonnene Präparat als

weißen Präcipitat. Beſſer war die von Wiegleb gegebene Vorſchrift, 4 Unzen Queckſilber in 8 Unzen mäßig ſtarker Salpeterſäure aufzulöſen, die Auflöſung mit 4 Pfund Waſſer zu verdünnen, eine Unze Salmiak in 1 Pfund Waſſer gelöſt zuzuſetzen und nun das Gemiſch ſo lange mit kohlenſaurer Kalilöſung zu fällen, als noch ein weißer Niederſchlag erſcheint. Das aus dem Queckſilberſalpeter durch Kali gefällte Oxyd verbindet ſich mit dem in der Flüſſigkeit befindlichen Salmiak zu dem unauflöslichen weißen Niederſchlag, ſo daß auf dieſem Wege ein ähnliches Präparat, als nach den zuerſt angegebenen Methoden gewonnen wird. Martius sen. (Crell chem. Annal. 1786 B. 2 S. 136) ſetzte zu einer verdünnten Aufl. von 8 Unz. Queckſilber eine Auflöſ. von 4 Unz. Salmiak und präcipitirte mit 2 Unz. kohlenſ. Kali. Der weiße Queckſilberpräcipitat hat eine mattweiße Farbe, wird aber in offnen oder nur leicht bedeckten Gefäßen an einem warmen, mit thieriſchen Ausdünſtungen erfüllten Ort, z. B. in Wohnſtuben, bald gelblich, im Sonnenlicht aber grau. Sein Geſchmack iſt widerlich ſcharf und metalliſch; in Waſſer iſt er nur wenig löslich, wird aber bei lang dauernder Berührung damit partiell zerſetzt und, an dieſes etwas Salmiak abgebend, gelb gefärbt. In Alkohol iſt er ganz unlöslich. In hoher Temperatur wird er unter Entwicklung von Stickgas, Waſſer und Ammoniakgas und Bildung von Queckſilberchlorür vollſtändig verflüchtigt, durch ätzende Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak gelb gefärbt und in Queckſilberoxyd verwandelt und in Salzſäure, ſo wie in einer Auflöſung des kohlenſ. Ammoniaks, vollſtändig ohne Aufbrauſen aufgelöſt. Mit hydrothionſauren Schwefelalkalien erhitzt, ändert er ſich in Queckſilbermohr und bei ſchicklicher Behandlung auch in Zinnober um. Wird er mit Alkalien, Kalkerde, Eiſenfeile ꝛc. vermengt der Deſtillation unterworfen, ſo geht Queckſilber in metalliſcher Geſtalt über. Ein reines Präparat muß die angeführten Eigenſchaften beſitzen; verflüchtigt es ſich nicht vollſtändig in der Hitze, ſo iſt es mit andern weißen Subſtanzen, wie Kreide, Bleiweiß ꝛc. verunreinigt, die durch weitere Prüfung ausgemittelt werden können. Durch Übergießen mit Ätzammoniakflüſſigkeit darf er ſeine weiße Farbe nicht in Grau verändern; geſchieht dieß, ſo iſt er mit Calomel verunreinigt. Mit verdünnten Säuren übergoſſen, darf er nicht aufbrauſen oder durch Vitriolöl ſalpeterſaure Dämpfe entwickeln; dagegen muß er aber, mit Ätzlauge übergoſſen, Ammoniakdämpfe ausgeben. Eine Beimiſchung von Stärke iſt durch die leichtere Beſchaffenheit und durch den beim Glühen bleibenden kohligen Rückſtand zu erkennen.

Die Pharmacop. Chirurg. Lond. gibt die Vorſchrift zu einem andern Präparat, das den Namen Hydrargyrus muriaticus fortior erhalten hat. Es wird zu deſſen Darſtellung 1 Unze weißer Präcipitat in der erforderlichen Menge Salzſäure bei mäßiger Wärme aufgelöſt, die Auflöſung verdunſtet und an einen kühlen Ort geſtellt, wo ſich bald feine nadelförmige Kryſtalle bilden.

Stibium muriaticum. Chloretum stibii. Salzſaures Spießglanzoxyd. Antimonchlorid.

Chlor und Antimon verbinden ſich unmittelbar mit einander; ſchon bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt gepulvertes Antimonmetall im Chlorgaſe mit röthlich-weißem Lichte und Funkenſprühen zu Chlorantimon, wobei ſich aber immer, wie Roſe gezeigt hat, die höchſte Chlorverbindungsſtufe, nehmlich das Superchlorid des Antimons, erzeugt. Auch das Schwefelantimon verbrennt im Chlorgaſe mit weißem und funkelndem Lichte; die Verbindung, welche aber hier entſteht, iſt Antimonchlorid, welches in ſeiner Zuſammenſetzung dem Antimonoxyd proportionel iſt, zugleich bildet ſich hiebei auch Chlorſchwefel. Nur das Antimonchlorid iſt officinell unter dem Namen Butyrum antimonii Spießglanzbutter, Liquor stibii muriatici, Murias oxyduli stibii liquidus, Liquor chloreti stibii. Die älteſte Bereitungsart der Antimonbutter beſteht darin, daß man 6 Theile ätzenden Queckſilberſublimat mit 15 Theilen Schwefelantimon genau zuſammenrieb und das Gemenge in einer Retorte mit Vorlage der Deſtillation unterwarf. Durch Austauſch der Beſtandtheile des Schwefelantimons und des Sublimats entſteht Antimonbutter (Antimonchlorid) und Schwefelqueckſilber, welche erſtere in ſehr dicke butterartige Conſiſtenz übergeht, ſo daß man den Retortenhals erwärmt halten muß, um das Abfließen der Tropfen zu befördern, damit nicht der Hals verſtopft, und ein Zerſpringen des Deſtillirapparats herbeigeführt werde. Nach der Antimonbutter folgt bei vermehrter Hitze das Schwefelqueckſilber, und legt ſich im obern Theil der Retorte als Zinnober an, der zwar von dem gewöhnlichen Zinnober gar nicht verſchieden iſt, dennoch aber durch die Benennung Spießglanzzinnober (Cinnabaris antimonii) unterſchieden wurde. Es läßt ſich gleichfalls Antimonbutter darſtellen, wenn man 3 Theile gepulvertes Antimonmetall mit 8 Th. Queckſilberſublimat zuſammenreibt und das Feuchtigkeit anziehende, oft ſich von ſelbſt ziemlich ſtark erhitzende Gemiſch in einer kurz- und weithalſigen Retorte bei allmählig nur mäßig verſtärktem Feuer ſo lange deſtillirt, als eine dampfende, erſtarrende Flüſſigkeit (Antimonbutter) übergeht. Die Erhitzung, welche beim Zuſammenreiben des Queckſilberſublimats und des Antimonmetalls entſteht, ſoll nach Neumann oft ſo beträchtlich ſeyn, daß das Antimonmetall dabei in Fluß kommt, und die Antimonbutter ohne angebrachtes Feuer übergeht. Weil hier kein Schwefel vorhanden iſt, ſo bleibt das Queckſilber in der Retorte in reguliniſcher Geſtalt zurück, geht indeſſen zum Theil bei der gegen das Ende der Deſtillation zu verſtärkenden Hitze mit über, von welcher Verunreinigung die Antimonbutter durch eine gelinde Rectification gereinigt werden kann, wobei das Queckſilber in der Retorte zurückbleibt. Ein anderes Verfahren, die Antimonbutter zu gewinnen, beſteht nach Berzelius darin, daß man Antimon oder deſſen Oxyd in Vitriolöl auflöſt, die Auflöſung zur Trockne abdampft, das erhaltene ſchwefelſaure Antimonoxyd mit dem Doppelten ſeines Gewichts Kochſalz vermengt und das Gemenge in einer Retorte deſtillirt, ſo lange, bis bei ſtarkem

Feuer nichts mehr übergeht. In der Retorte bleibt als Rückſtand Glauberſalz, das aber noch mit Antimonchlorür verunreinigt ſeyn kann und deshalb nicht als ſolches zum Arzneigebrauch benutzt werden darf. Ältere Chemiker, wie von Ellner u. Eyteritz (Roſet. Chym. Erft. u. Leipz. 1724. S. 236), bereiteten die Antimonbutter auch durch Deſtillation aus Kochſalz, Antimon und Thon; Paracelſus (deſſen Praktik, überſetzt von Hering. Halle. 1618. S. 160) aus Schwefelantimon und Steinſalz, und Rollfink durch Deſtillation eines Gemengs aus gebranntem Vitriol, Kochſalz und Schwefelantimon.

Da die Antimonbutter als ſolche nicht als Ätzmittel benutzt werden konnte, ſo ſtellte man ſie in leicht bedeckten Gefäßen in den Keller, wo ſie Feuchtigkeit anzog, und unter Abſetzung eines weißen Niederſchlags (baſiſches Antimonchlorid) zu einer braunen Flüſſigkeit zerfloß, und in dieſer Geſtalt die Benennung Spießglanzöl (Oleum antimonii) bekam. Dieſes Spießglanzöl iſt nichts Anderes, als ein ſalzſaures Antimonchlorid; denn durch das Waſſer, welches die Antimonbutter aus der Luft anzieht, erleidet die Antimonbutter eine theilweiſe Zerſetzung in Salzſ. und Antimonoxyd. Die ſalzſ. Spießglanzauflöſung, den Liquor stibii muriatici, kann man nach mehreren Methoden darſtellen: a.) Man menge 2 Theile feingepulvertes braunes Antimonoxyd oder Spießglanzglas mit 6 Th. Kochſalz, übergieße das Gemenge in einer Retorte mit einer Miſchung aus 4 Th. Vitriolöl und 2 Th. Waſſer, lege eine Vorlage an, die nicht lutirt zu werden braucht, und deſtillire aus dem Sandbade bei anfangs gelindem, nach und nach verſtärktem Feuer ſo lange, als noch etwas Flüſſiges in die mit kaltem Waſſer umgebene Vorlage übergeht. b.) Döbereiner übergießt in einem geräumigen Kolben 1 Theil höchſt fein gepulvertes Schwefelantimon mit 3 Theilen concentrirter Salzſäure von 1,12 bis 1,15 ſp. G., digerirt das Ganze einige Stunden lang, erhitzt dann bis zum Kochen, welches ſo lange zu unterhalten iſt, bis ſich ungefähr $\frac{1}{4}$ der Flüſſigkeit verflüchtigt hat, filtrirt das Flüſſige von dem Unaufgelöſten ab und hebt es als ſalzſaure Spießglanzauflöſung in einem gut verſchloſſenen Gefäße auf. Iſt die Flüſſigkeit nicht concentrirt genug, ſo bringe man ſie in einer Retorte zum Sieden und deſtillire ſo lange, bis das Übergehende vom Waſſer milchig getrübt wird. Der Rückſtand in der Retorte iſt jetzt concentrirte ſalzſaure Antimonchloridauflöſung, die in eine trockne Vorlage überdeſtillirt werden muß. Das ſich gleich im Anfange des Proceſſes häufig entwickelnde Schwefelwaſſerſtoffgas leitet man am beſten durch eine gebogene lange Röhre zum Fenſter hinaus in die freie Luft. c.) Nach der pr. Pharmac. ſollen 2 Theile (graues) Antimonoxyd mit 6 Theilen Salzſäure, von 1,12 ſp. G. ſo lange in einem Glaskolben gekocht werden, bis 2 Theile Flüſſigkeit verdampft ſind. Der am beſten durch zuvor mit Salzſäure und Waſſer ausgewaſchenem Asbeſt filtrirten ſalzſauren Antimonoxydauflöſung iſt dann ſo viel deſtillirtes Waſſer zuzuſetzen, daß ihr Gewicht = 1,345 bis 1,355 werde. Die Salzſäure wird vom Antimonoxyd, wie durch jedes andere Oxyd, zerſetzt; es bilden ſich Waſſer und Antimonchlorid, welches letztere dann mit

der übrigen Salzſäure ſich zu dem officiellen Präparat verbindet. Schwefelantimon wird, wie ſchon bey Acid. hydrothionic. erwähnt wurde, von der Salzſäure zerſetzt, weil Antimon und Chlor in hoher Temperatur einander ſtärker anziehen, als Antimon und Schwefel oder als Chlor und Waſſerſtoff, und weil Waſſerſtoff und Schwefel eine gasförmige Verbindung geben.

Die Antimonbutter beſitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich dicke Conſiſtenz, und öfters bemerkt man in ihr ein kryſtalliniſches Gewebe oder ein Haufwerk kleiner Kryſtallen. Sie iſt weiß, halb durchſichtig, ſchmilzt noch unter dem Siedpunkt des Waſſers zu einer farbloſen oder bräunlichgelben Flüſſigkeit, die bei einer höhern Temperatur die Dampfform annimmt und beim Erkalten in Tetraëdern kryſtalliſirt. An der Luft ſtößt ſie dicke weiße Nebel aus, zieht aus derſelben Feuchtigkeit an und trübt ſich. Sie riecht unangenehm ſcharf und iſt eine äußerſt ätzende Subſtanz. Das Waſſer, der Alkohol und die Löſungen der Alkalien fällen aus der Spießglanzbutter ein baſiſches Salz, das ſogenannte Algarothpulver. Setzt man aber zur Antimonbutter das Waſſer tropfenweiſe, ſo entſteht zwar auf jeden Tropfen eine milchweiße Trübung; dieſe verſchwindet aber beim Umſchütteln augenblicklich wieder, bis ungefähr die doppelte Menge Waſſer eingetröpfelt iſt. Jetzt nimmt das Gemiſch ein etwas mattweißes Anſehen an und wird plötzlich milchig trübe, wobei ſich nun ein Niederſchlag bildet. Hat man in dem Waſſer, womit man die Antimonbutter verdünnt, vorher $\frac{1}{4}$ Salmiak gelöſt oder Salzſäure zugeſetzt, ſo laſſen ſich 3 bis 4 Theile davon mit ſelbiger auf oben gedachte Art ohne Trübung miſchen. Mit Salpeterſäure färbt ſich die Antimonbutter unter Erhitzung, Aufſchäumen und Salpetergasentwicklung rothgelb, verdickt ſich und hinterläßt, zur Trockne abgeraucht, ein weißes Pulver (Antimonoxyd). Verſetzt man eine Auflöſung von Tart. natronat. mit Antimonbutter, ſo zerlegen ſich beide Salze in Kochſalz und in Brechweinſtein, welcher letztere ſich in kleinen Kryſtallen ausſcheidet. Kaltes Vitriolöl hat keine Einwirkung auf die Antimonbutter, wird dieſe aber damit erhitzt, ſo erfolgt unter Entbindung von ſalzſaurem Gas eine Zerſetzung des Antimonchlorids in ſchwefelſaures Antimonoxyd. Bei der Deſtillation der Antimonbutter mit gleichviel Schwefel geht mit etwas unzerſetzter Antimonbutter eine eigenartige Flüſſigkeit (Drittelhalbchlorantimon?) über, und graues Schwefelantimon bleibt im Rückſtande. Schwefelwaſſerſtoffgas fällt aus der Antimonbutter nach Roſe chlorfreies Schwefelantimon. Die Antimonbutter, das Antimonchlorid beſteht aus 53,27 Antimon und 46,73 Chlor, und iſt demnach als zuſammengeſetzt anzuſehen aus 1 Doppelat. Antimon und 3 Doppelat. Chlor.

In Salzſäure löſt ſich das Antimonchlorid auf, ohne zerſetzt zu werden, und bildet damit den officinellen Liquor stibii muriatic. Dieſer iſt eine klare, gewöhnlich aber durch einen geringen Eiſengehalt gelb gefärbte Flüſſigkeit von der oben angegebenen Eigenſchwere. Er ſtößt an der Luft erſtickende weißgraue Dämpfe aus, und läßt beim Verdünnen mit Waſſer Algarothpulver fallen, jedoch um ſo weniger, je mehr freie Salzſäure derſelbe enthält.

Gegen Waſſer verhält ſich derſelbe, wie die Antimonbutter; in Alkohol löſt er ſich aber ohne Zerſetzung auf.

Ein gut bereiteter Liq. stib. muriat. muß, mit 6 Theilen Waſſer verdünnt, ſich breiartig verdicken, und der durch Zuſatz von mehr Waſſer getrennte Niederſchlag in gelinder Hitze leicht ſchmelzen, in ſtärkerer aber ſich ohne Rückſtand vollſtändig verflüchtigen. Läßt das Präparat beim Vermiſchen mit Waſſer unter Erwärmung ein weißes Pulver fallen, welches ausgeſüßt, getrocknet und über der Alkohollampe erhitzt, weder ſchmilzt, noch ſich verflüchtigt, ſo war es entweder mit Antimonſuperchlorid verunreinigt, oder dieſe ihm ſelbſt untergeſchoben. Ein bedeutender Eiſengehalt zeigt ſchon die ſtark gelbliche Farbe an, und Ätzammoniakflüſſigkeit fällt dann daraus einen dunkelgrünen an der Luft braun werdenden Niederſchlag. Viele andere Metalle ſchlagen aus dem Liq. stib. muriat. das Antimon nieder, bis das reducirende Metall mit Antimon überzogen iſt, wo dann die Reduktion aufhört.

Wenn das Antimonchlorid oder das ſalzſaure Antimonchlorid mit Waſſer verdünnt wird, ſo wird ein Theil des Waſſers zerſetzt und die Antimonverbindung dadurch größtentheils in Salzſäure und Antimonoxyd verwandelt; ein ſehr kleiner Theil von Antimonchlorid bleibt in der Salzſäure aufgelöſt und ein anderer kleiner Theil deſſelben fällt mit dem Oxyd verbunden nieder. Letzterer führt die Namen Algarothpulver, engliſches Pulver oder Lebensmerkur (Pulvis Algarothi, Pulvis anglicus, Mercurius vitae) und wird jetzt nur noch zuweilen zur Bereitung des Brechweinſteins benutzt. Man bereitet das Algarothpulver auf die Weiſe, daß man die Antimonbutter oder den Liquor stibii muriat. in einem Glaskolben ſo lange mit deſt. Waſſer vermiſcht, als noch ein Niederſchlag entſteht, d. h. bis eine kleine abfiltrirte Probe der Flüſſigkeit auf Zuſatz von Waſſer keine weitere Trübung erfährt. Man gießt jetzt das ganze milchige Gemenge auf ein Filter, wäſcht den auf demſelben bleibenden Niederſchlag, wenn die ſaure Flüſſigkeit abgetröpfelt iſt, mit kaltem deſt. W. ſo lange aus, bis letzteres durch Silberauflöſung nicht ferner getrübt wird, befreit den Niederſchlag ſo ſchnell, wie möglich, durch gelindes Preſſen des Filters zwiſchen Löſchpapier von allem adhärirenden Waſſer und trocknet ihn hierauf in gelinder Wärme. Eine wohlfeilere Bereitungsmethode des Algarothpulvers beſteht darin, daß man 2 Th. Kochſalz mit 1 Th. feingepulvertem Spießglanzglaſe oder Schwefelantimon in einer Retorte mit einer Miſchung aus 5 Th. Vitriolöl und 2 Th. Waſſer mehrere Stunden lang digerirt, dann das Ganze etwa 1 Stunde lang bis zum Sieden erhitzt, die Auflöſung mit ihrem gleichen Volum gewöhnlichen Alkohol oder mit ſo vielem heißem deſt. W. verdünnt, als ſie aufnehmen kann, ohne zerſetzt zu werden, oder bis die Flüſſigkeit ſchwach milchig getrübt und erſt nach einigem Schütteln wieder hell wird. Hat das Ganze einige Zeit ruhig geſtanden, ſo filtrirt man das Flüſſige, welches jetzt ſalzſaures Antimonchlorid aufgelöſt enthält, von dem Bodenſatze hell ab und verſetzt ſie nun in einem geräumigen Glasgefäße bis zur aufhörenden Trübung auf die vorerwähnte Weiſe mit deſtill. Waſſer. Bei dieſer Darſtellungsweiſe des Algarothpulvers iſt darauf zu ſehen,

daß mehr Salzſäure in dem Gemiſch vorhanden iſt, als zur Auflöſung des Schwefelantimons erforderlich war; denn kocht man das letztere mit weniger Salzſäure, als die Auflöſung deſſelben erfordert, und gießt die erkaltete und filtrirte Flüſſigkeit unter ſtetem Umrühren in Waſſer, oder verdünnt die Antimonauflöſung mit Waſſer, ſo entſteht zwar anfangs ein weißer Niederſchlag; dieſer ſammelt ſich aber allmählig zu einem ſchön zitronengelben, kryſtall. Abſatze und beſteht aus Antimonoxyd, Antimonchlorid und Schwefelantimon in je nach den Umſtänden veränderten Verhältniſſen.

Das Algarothpulver iſt, friſch gefällt, weiß; läßt man es aber, ſtatt es ſchnell aus der Flüſſigkeit zu entfernen, noch längere Zeit in derſelben, ſo ſetzt es ſich ſehr zuſammen, eine dichte kryſtalliniſche Form annehmend, und ſeine Farbe in ſchmutzig weiß umändernd. Es ſchmeckt unangenehm metalliſch, zerfällt beim Erhitzen in einer Retorte in Antimonbutter, welche überdeſtillirt, und in reines Antimonoxyd, welches bei ſchwacher Glühhitze in Fluß kommt. Läßt man es mit einer Auflöſung des kohlenſ. Kalis (nicht ſo gut mit kauſtiſchem, welches das Chlor weniger leicht wegnimmt) ſieden, ſo wird es in Oxyd verwandelt, und dieſes bleibt, da es keine Verwandtſchaft zur Kohlenſäure beſitzt, im reinen Zuſtande zurück. Das Algarothpulver wird durch fortgeſetzte Behandlung mit kochendem Waſſer in Antimonoxyd umgeändert, dem kaum noch eine Spur chlorantimonhaltiges Antimonoxyd anhängt. Das Algarothpulver beſteht nach Duflos aus 1 At. Antimonchlorid und 5 At. Oxyd; derſelbe hatte ſein Präparat ſo lange mit Waſſer ausgewaſchen, bis das Waſchwaſſer keine Salzſ. mehr aufnahm. Berzelius (Jahrsb. 14. Jahrg. S. 160) iſt der Meinung, daß dieſes Präparat niemals zweimal hinter einander von gleicher Beſchaffenheit erhalten wird, und daß dieß von der angewandten Waſſermenge abhängt. Johnſton (Ph. C. B. 1835. S. 213) hält das durch Stehenlaſſen mit der Flüſſigkeit in Kryſtalle übergegangene Oxychlorid für die eigentliche beſtändige Verbindung, die man, ohne ſie auszuwaſchen, auf Fließpapier trocknen muß. Dieſes kryſtalliſirte Algarothpulver fand er aus 2 At. Antimonchlorid und 9 At. Antimonoxyd zuſammengeſetzt. Wenn man nach Malagout (Ann. d. Ch. et d. Ph. Juin. 35. p. 220) Schwefelwaſſerſtoff aus Schwefelantimon durch mit ſehr wenig W. verdünnte Salzſäure entbindet, ſo bemerkt man, daß die über dem unzerſetzten Schwefelantimon ſtehende Flüſſigkeit beim Erkalten roth wird. Gießt man zu der hell abgegoſſenen Flüſſigkeit viel Waſſer, ſo entſteht ein voluminöſer gelblicher Niederſchlag, der ſich nach einigen Tagen zu einer dünnen Lage ſchön rother Kryſtällchen zuſammenzieht. Dieſe ſind durch Schwefelantimon in veränderlichem Verhältniſſe gefärbtes Oxychlorür.

Wenn man aus der mittelſt Queckſilberſublimat bereiteten Antimonbutter durch Waſſer das Algarothpulver gefällt hat, ſo enthält die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit neben dem ſauren Spießglanzſalz auch etwas Queckſilberſalz aufgelöſt, und aus dem ſo dargeſtellten Algarothpulver entbindet ſich dann auch in der Hitze, wenn die Spießglanzbutter übergegangen iſt,

etwas Queckſilberchlorür, und oft folgt ſelbſt etwas laufendes Queckſilber nach. Schon unter den Alten ſagte einer einmal: **Mercurius vitae mercurii non expers.**

Ein reines Algarothpulver muß ſich, wie oben angegeben worden, verhalten, und ſich in Salzſäure leicht und ohne Aufbrauſen auflöſen. Auf anderweitige Verunreinigungen iſt es gleich den übrigen Antimonpräparaten zu prüfen.

Das Antimonſuperchlorid, welches durch Verbrennen des Antimonmetalls im Chlorgaſe entſteht, iſt eine farbloſe oder ſchwach gelbliche Flüſſigkeit, welche höchſt unangenehm riecht, an der Luft ſtark raucht, Feuchtigkeit anzieht, ſich ſchwach trübt, kryſtalliſirtes Antimonſuperchlorid abſetzt, nach dem Zerfließen der Kryſtalle aber ſich wieder klärt. Wird es mit viel Waſſer vermiſcht auf einmal, ſo erhitzt ſich das Gemiſch; es entſteht eine Trübung, und das Superchlorid zerfällt in niederfallende waſſerhaltige Antimonſäure und in aufgelöſt bleibende Salzſäure. Das Antimonſuperchlorid beſteht aus 1 Doppelatom Antimon und 5 Doppelat. Chlor.

Stannum muriaticum. Chloretum stanni. Salzſaures Zinnoxyd. Chlorzinn.

Mit dem Chlor verbindet ſich das Zinn zu Chlorür und Chlorid, welche Verbindungen zwar nicht als Arzneimittel im Gebrauch ſind, aber doch zuweilen aus den Apotheken verlangt werden.

Das Zinnchlorür (ſalzſaure Zinnoxydul) bildet ſich beim Erhitzen des metalliſchen Zinns im ſalzſ. Gas oder bei Einwirkung der wäſſerigen Salzſäure auf Zinn. Man übergieße einen Theil zerkleinertes Zinn mit 4 Theilen concentrirter Salzſäure in einem Glaskolben und unterſtütze die Einwirkung der Säure auf das Metall durch gelinde Erwärmung. Die Auflöſung, welche unter Entbindung von Waſſerſtoffgas erfolgt, hat eine bräunlich gelbe Farbe und gibt bei vollkommener Sättigung, nach vorherigem Verdunſten, große waſſerhelle Säulen, oder bei übereilter Kryſtalliſation nur kleine nadelförmige Kryſtalle. Dieſes Salz beſitzt einen herben, unangenehmen metalliſchen Geſchmack, iſt im trocknen Zuſtande ziemlich luftbeſtändig, löſt ſich bei vorwaltender Salzſäure leicht in Waſſer auf, wird aber im neutralen Zuſtande durch dasſelbe theilweiſe in ſaures lösliches und in unlösliches baſiſches Zinnſalz verwandelt. Beim Erhitzen unter abgehaltenem Luftzutritt erſcheint es als eine feſte, graue, durchſcheinende Maſſe, die vor dem Glühen ſchmilzt und in ſtarker Hitze theilweiſe unter Zerſetzung flüchtig iſt. Die Auflöſung des Zinnchlorürs zieht ſchnell Sauerſtoff aus der Luft an und wandelt ſich (wenn nicht viel Salzſäure vorwaltet, unter Abſcheidung von baſiſchem Salz) in Zinnchlorid um; dieſelbe desoxydirende Wirkung äußert ſie auch auf viele Säuren und Oxyde, z. B. auf Queckſilberoxyd, Queckſilberſalze, ſchweflige S., Salpeterſäure, Silberſalze, Goldauflöſung, Eiſenoxydſalze ꝛc., die ſie entweder ganz reduzirt oder auf eine niedrige Stufe der Oxydation zurückführt.

(Vogel Pogg. Ann. XXIV. S. 104). Auf die Oxyde, deren Metalle Waſſer zerſetzen, als Manganoxyde, Eiſenoxyd ꝛc., wirkt ſie entweder gar nicht, oder nur ſehr ſchwer ein, wogegen jedoch Fuchs (Kaſtn. Archiv V. 78) anführt, daß unter gewiſſen Umſtänden das Zinnchlorür allerdings von reducirender Einwirkung auf das rothe Eiſenoxyd und die Manganoxyde iſt. Das Zinnchlorür verbindet ſich mit dem Ammonium zu einem Doppelſalz, welches in Kryſtallen erhalten werden kann, wenn man das Zinnchlorür mit Ammoniak bis zur Wiederauflöſung des Oxyduls verſetzt und die Auflöſung im luftleeren Raume verdunſtet. Die Alkalien fällen aus der Zinnchlorürlöſung weißes Zinnoxydul, welches ſie, im Übermaß zugeſetzt, wieder auflöſen. Schwefelwaſſerſtoffſaures Schwefelammonium fällt daraus einen beim Trocknen ſchwarz werdenden Niederſchlag. Das Zinnchlorür wird in der Färberei als Beizmittel und zur Bereitung von Lackfarben häufig unter dem Namen Zinnſalz angewendet; auch dient es als Reagens auf Gold, mit dem es Goldpurpur, und auf Queckſilberſublimat, mit dem es einen grauſchwarzen Präcipitat erzeugt. Das Zinnchlorür beſteht aus gleichen Atomen Chlor und Zinn.

Das Zinnchlorid, Liba's rauchender Geiſt (Spiritus fumans Libavii) erzeugt ſich beim Verbrennen des Stanniols (Blattzinn) im Chlorgas, worin es bei gewöhnlicher Temperatur ſich entzündet und mit rothem Lichte verbrennt; bei der Abſorption von Chlorgas durch Zinnchlorür, welche bei höherer Temperatur ebenfalls mit Feuererſcheinung ſtatt findet; bei der Deſtillation von zertheiltem Zinn oder Zinnamalgam mit Queckſilberſublimat im Überſchuß, und beim Erhitzen des Zinnchlorürs mit Vitriolöl. Die Bereitung des Liba'ſchen Geiſtes geſchieht gewöhnlich auf die Weiſe, daß man geſchmolzenes Zinn mit 2 bis 3 Theilen Queckſilberſublimat zuſammenreibt, und das Gemenge in einer Retorte mit angefügter Vorlage im Sandbade mäßig erhitzt. Anfangs deſtillirt eine ſchwach gefärbte Flüſſigkeit über, auf welche bald dicke weiße Dämpfe folgen, welche ſich an den innern Wänden der Vorlage anlegen und zu einer durchſichtigen Flüſſigkeit verdichten, die das verlangte Produkt darſtellt. Dieſes, nehmlich das Zinnchlorid, iſt eine klare farbloſe Flüſſigkeit von 2,25 ſp. G., welche ſehr flüchtig iſt, beim Zutritt der Luft außerordentlich viele, dicke und weiße, ſich ſchwer fortwälzende Dämpfe ausſtößt, die aber bei abgehaltener Luft nicht wahrzunehmen ſind, einen äußerſt durchdringenden, Huſten erregenden Geruch beſitzt, ſehr ätzend wirkt, mit $\frac{1}{3}$ Th. Waſſer vermiſcht, feſt und butterartig (Zinnbutter) wird, mit mehr Waſſer aber das flüſſige Zinnchlorid darſtellt. Das Zinnchlorid gibt mit Goldauflöſung keinen Purpur, löſt aber Phosphor und Schwefel zu ölartigen Verbindungen auf und übertrifft in der Eigenſchaft, thieriſche Stoffe unverändert aufzubewahren, alle andere Salze, ſo wie den Alkohol. Das flüſſige Zinnchlorid kann auch dargeſtellt werden durch Auflöſen des Zinns in Königswaſſer, oder durch Zuſammenbringen der Zinnchlorürlöſung mit nicht zu viel erhitzter Salpeterſ., oder durch Ausſetzen des freie Säure haltenden Zinnchlorürs an die Luft. Das aus den Zinnoxydſalzen durch Alkalien gefällte Zinnoxydhydrat löſt ſich ebenfalls leicht in Salzſäure zu Zinnchlorid auf. Aus dieſer

Auflöſung kryſtalliſirt das Zinnchlorid in kleinen Kryſtallen, jedoch nur ſchwierig heraus. Die Zinnchloridlöſung wird durch Alkalien zerlegt, die Zinnoxydhydrat fällen; ſie miſcht ſich mit Alkohol unter Wärmeerzeugung und gibt, mit dieſem deſtillirt, leichte Salznaptha. Mit Phosphorwaſſerſtoffgas verbindet ſie ſich zu einer feſten Subſtanz. Das Zinnchlorid wird gleich dem Chlorür in der Färberei als Beize gebraucht. Es beſteht aus 1 At. Zinn und 2 At. Chlor.

Diejenigen Chlorverbindungen, welche wegen ihrer bleichenden Eigenſchaft im Allgemeinen Bleichſalze genannt werden, entſtehen, wenn Chlorgas in verdünnte Auflöſungen der Alkalien oder in Kalkhydrat geleitet wird. Balard hat gezeigt, daß ſie als Verbindungen von unterchlorigſauren Salzen und Chlormetallen anzuſehen ſind (ſ. oben unterchlorige Säure und Kali chloricum). Früher betrachtete man ſie als Verbindungen von Chlor mit der unzerſetzten Baſis, und Berzelius hielt ſie für Gemenge aus chlorigſauren Salzen und Chlormetallen.

Chlorkali, unterchlorigſaures Kali (Kali chloratum) wird erhalten, wenn man in eine Auflöſung von 1 Theil kohlenſaurem Kali in 12 Th. Waſſer ſo lange Chlorgas ſtreichen läßt, bis ſich Kohlenſäure zu entbinden anfängt. Die eine Hälfte des Kali hat ſich durch Abtreten der Kohlenſäure des andern Antheils in doppelt kohlenſaures Kali verwandelt, welches auch zum Theil aus der Flüſſigkeit herauskryſtalliſirt, während das Kali, welches ſeine Kohlenſäure verloren hat, durch Einwirkung des Chlors beſtimmt wird, mit dieſem zu unterchlorigſaurem Kali und Chlorkalium zuſammenzutreten. Die Flüſſigkeit, welche jetzt eine blaßgelbe Farbe beſitzt, bleicht und zerfrißt Papier und entwickelt beim Kochen Sauerſtoffgas. Läßt man noch mehr Chlorgas einſtrömen, ſo treibt dieſes allmählig ſämmtliche Kohlenſäure aus und das unterchlorigſaure Kali, ſo wie das doppelt kohlenſaure Kali verwandelt ſich völlig in chlorſaures Kali und Chlorkalium (ſ. Kali chloricum). Das unterchlorigſaure Kali kann man auch durch Zerſetzung des Chlorkalks mit kohlenſaurer Kaliauflöſung auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft darſtellen, wenn man von letzterer ſo viel in eine Auflöſung des Chlorkalks gießt, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, und die über demſelben ſtehende Flüſſigkeit abfiltrirt. Die Auflöſung des Chlorkali muß in einer gut verſtopften Flaſche an einem dunklen und kalten Ort aufbewahrt werden. Das Chlorkali läßt ſich nicht in trockner Geſtalt darſtellen.

Chlornatrum, unterchlorigſaures Natrum (Natrum chloratum) wird am beſten auf die Weiſe bereitet, daß man 5 Pfund kryſt. kohlenſ. Natr. in 20 Pf. deſt. W. auflöſt, die Aufl. in eine Flaſche gießt von der Größe, daß ſie nur zu $\frac{3}{4}$ gefüllt wird, und nun mittelſt einer bis auf den Boden reichenden Glasröhre Chlorgas hineinleitet, welches aus 1 Pf. trocknem Kochſalz, $1\frac{1}{2}$ Pf. Braunſtein, $1\frac{1}{2}$ Pf. Vitriolöl und $\frac{3}{4}$ Pf. Waſſer langſam entwickelt wird. Während des Hineinleitens des Gaſes muß man die Flüſſigkeit auf einer mittlern Temperatur von etwa $+ 12°$ R. zu erhalten ſuchen.

Das Präparat iſt in wohlverſchloſſenen Flaſchen an einem kühlen und dunklen Ort aufzubewahren. Das Chlornatrum kann aber auch, wie das Chlorkali, aus dem Chlorkalk durch Fällen mit kohlenſaurem Natrum dargeſtellt werden. Beim Abdampfen der Auflöſung bis zum Salzhäutchen wird eine kryſtalliniſche breiartige Maſſe erhalten, während die zurückbleibende Lauge kohlenſ. Natrum zurückhält.

Die Auflöſungen der Chloralkalien führen auch den Namen Javelliſche Lauge; iſt ihre Farbe roſenroth, ſo enthalten ſie manganſaures Alkali. Sie beſitzen einen eigenthümlichen, dem Chlor ähnlichen Geruch und einen herben alkaliſchen Geſchmack. Auf Zuſatz einer Säure entwickeln ſie viel Chlorgas und kohlenſaures Gas, zerſtören die organiſchen Farben, die organiſchen Stoffe bleichend, entfärben die Indigoauflöſung, oxydiren Phosphor, Schwefel und die meiſten Metalle, ſelbſt das Queckſilber, löſen Gold auf und zerſetzen das Ammoniak und die Schwefelwaſſerſtoffſäure. Die Chlornatrumauflöſung wird zur Reinigung alter, ſtinkender, brandiger und anderer freſſender Geſchwüre, zur Bereitung von Mundwaſſern ꝛc. empfohlen. Es wurde auch ein ähnliches trocknes Chlornatrum, durch Leiten von Chlorgas auf gepulvertes und ſchwach befeuchtetes kohlenſ. Natrum dargeſtellt, zum innerlichen Gebrauch vorgeſchlagen.

Der Chlorkalk, unterchlorigſaurer Kalk, Bleichpulver (Chloretum calcariae, Calcaria chlorata, Chloris calcicus) wird wegen ſeiner häufigen techniſchen Anwendung fabrikmäßig dargeſtellt. Zu dieſem Zweck werden Kammern von Mauerwerk aufgeführt, in welchen ſich auf Gerüſten über einander ſtehende Breter befinden. Man bringt auf dieſe friſch bereitetes Kalkhydrat und leitet in die Kammer durch die Decke derſelben ſo lange Chlorgas hinein, als der Kalk noch etwas verſchluckt, oder bis ſich Überſchuß von Chlorgas in der Kammer zeigt. Im Kleinen leitet man das Chlorgas mittelſt einer weiten Gasleitungsröhre bis auf den Boden eines mit friſchem, mit Waſſer völlig geſättigtem Kalkhydrat zum Theil gefüllten, geräumigen mehr weiten, als hohen Glasgefäßes unter öfterm Umſchütteln ſo lange, bis die Maſſe einen ſtarken Chlorgeruch verbreitet. Das Kalkhydrat breitet man in dem Gefäße ſo aus, daß der kleinſte Theil auf die Seite zu liegen kommt, an welcher die Röhre herunter geht, oder, was noch zweckmäßiger iſt, man bedeckt den Boden 1 bis 1½ Zoll hoch mit kleinen Stücken Kreide (damit das Chlorgas beim Ausſtrömen vertheilt, und die Röhre durch das Kalkhydrat nicht verſtopft werde), füllt dann das Glas bis auf die Hälfte ſeines Raums mit Kalkhydrat und läßt nun das Gas eintreten. Da bei der Abſorption des Chlorgaſes Wärme frei wird, ſo muß man die Flaſche mit einem feuchten Tuche umgeben, um ſie kühl zu erhalten; denn findet dabei eine bedeutende Erwärmung ſtatt, ſo entweicht Sauerſtoffgas, und das Präparat iſt minder wirkſam. Nach Ure abſorbiren 28 Kalkhydrat das aus einem Gemenge von 20 Kochſalz, 20 Braunſtein, 30 Vitriolöl und 10 Th. W. ſich entbindende Chlor. Nach beendigter Arbeit ſchüttet man den Inhalt des Gefäßes heraus, ſchlägt ihn durch ein Spanſieb, damit er gleichförmig gemengt, auch von

der Kreide geſondert werde, und bewahrt ihn in verſtopften Flaſchen an einem dunkeln Orte auf. Der erhaltene Chlorkalk iſt ein Gemenge aus unterchlorigſaurer Kalkerde (eigentlichen Chlorkalk), Chlorcalcium und unverändertem Kalkhydrat. Von Mons empfiehlt: 2 Theile gebrannten Kalk und 1 Th. kryſtalliſirtes Glauberſalz untereinander zu mahlen, wodurch der Kalk zu Hydrat wird, indem das Kryſtalliſationswaſſer des Salzes zum Kalk übergeht; hierauf wird das Pulver mit Chlorgas geſättigt. Das Glauberſalz gewährt nicht nur den Vortheil, dem Chlor mehr Oberfläche darzubieten, ſondern es beweiſt ſich auch dadurch vortheilhaft, daß der Kalk leicht und vollkommen in Hydrat verwandelt wird, weil auch bei hinreichendem Waſſer doch noch Kalktheilchen ungelöſt bleiben, die erſt langſam in Hydrat übergehen, indem trockner Ätzkalk ſich nicht mit dem Chlor verbindet. Stellt die Kalkerde ein völlig mit Waſſer geſättiges Hydrat dar, ſo erhält man mit Chlor eine in Waſſer vollkommen auflösliche Verbindung, die folglich kein Kalkhydrat mehr enthält. Nach Morin (B. Rep. XXIX. S. 42) kann Kalkhydrat, welches auf 2 At. Kalk 1 At. Waſſer enthält, auch nur 1 At. Chlor aufnehmen; enthält daſſelbe aber auf 2 Kalk auch 2 At. W., ſo verbinden ſich damit dann 2 At. Chlor. Läßt man das Chlorgas unter öfterem Schütteln in Kalkmilch ſtrömen, ſo erhält man den Chlorkalk im flüſſigen Zuſtande, die Bleichflüſſigkeit, welche ſich aber ſehr bald ſelbſt in verſchloſſenen Gefäßen zerſetzt. Wird aber Chlor in kochende Kalkmilch geleitet, ſo bilden ſich in Folge der durch die höhere Temperatur geſteigerten chemiſchen Verwandtſchaftskraft Chlorcalcium und chlorſaure Kalkerde.

Der Chlorkalk iſt ein weißes Pulver, welches nach Chlor riecht, widerlich ſcharf ſchmeckt, an der Luft Kohlenſäure anzieht, Chlor entwickelt und zerfließt, am Lichte Sauerſtoffgas entbindet und nach und nach ganz in Chlorcalcium umgewandelt wird. Beim Erhitzen deſſelben wird anfangs Chlor, dann aber auch Sauerſtoffgas entwickelt, und der anfangs gebildete chlorſaure Kalk wird dadurch ebenfalls in Chlorcalcium verwandelt. Der Chlorkalk löſt ſich bei 20° in 10 Th. Waſſer, bildet die Bleichflüſſigkeit und läßt den überſchüſſigen Kalk mit Ausnahme einer kleinen Menge, die ſich mit auflöſt, zurück. Aus der concentrirten Auflöſung des Chlorkalks ſcheiden ſich beim Abkühlen lange Kryſtalle heraus, die nichts Anderes ſind, als die bekannte baſiſche Verbindung von Chlorcalcium mit überſchüſſigem Kalk. Der trockne und flüſſige Chlorkalk wirken bleichend und überhaupt zerſetzend auf viele organiſche Subſtanzen, wie Chlor ſelbſt. Dieſe Wirkungen werden durch die Zerſetzung deſſelben mittelſt freier Säuren beſchleunigt und verſtärkt, indem ſie daraus das Chlorgas in großer Menge entbinden. Der Chlorkalk wird auch zur Darſtellung der weißen Zeichnungen auf den türkiſchroth gefärbten Zeuchen angewendet, zu welchem Zweck der rothgefärbte Stoff mit Weinſteinſäure oder mit ſaurem ſchwefelſ. Kali bedruckt und dann in eine Auflöſung des Bleichpulvers in Waſſer eingetaucht wird. Die mit der Säure bedruckten Stellen erſcheinen nach wenigen Minuten weiß, indem ſie durch das dort mittelſt der Säure entwickelte Chlor gebleicht werden. Der Chlorkalk kann

auch dazu dienen, Obſt-, Wein- und andere Flecken aus Leinen- oder Baumwollenzeug herauszubringen. Seiner Anwendung zum Reinigen des Kornbranntweins iſt ſchon oben bei Alkohol gedacht worden. Er wird ferner zur Zerſtörung übler Gerüche organiſchen Urſprungs, daher bei übelriechendem Athem, Fußausdünſtungen, Geſchwüren und bei der Section ſehr widerlich riechender Leichen benutzt. Hiezu wird die Leiche gewöhnlich einige Zeit vor der Unterſuchung in mit flüſſigem Chlorkalk getränkte Tücher eingehüllt, und bei der Öffnung derſelben werden die verſchiedenen Höhlen mit filtrirter Bleichflüſſigkeit beſprengt. Bei Reinigung der Krankenſäle, die nicht geräumt werden können, verdient er zur Vernichtung der darin angehäuften ſchädlichen Miasmen vor dem Chlorgas den Vorzug, indem die Zerſetzung deſſelben durch das vorhandene kohlenſaure Gas nur langſam geſchieht, ſo daß das allmählig entweichende Chlor auch weniger ſchädlich auf die thieriſche Ökonomie wirken kann, aber doch durch die lange anhaltende Wirkung die Miasmen zerſtört. Will man die Wirkung des Chlorkalks beſchleunigen, um den üblen Geruch aus Zimmern bei Reinigung der Cloaken zu erſticken, ſo übergießt man ihn mit verdünnter Schwefelſäure, oder vermengt ihn mit gleichen Theilen ſaurem ſchwefelſ. Kali. Große Wirkſamkeit zeigt der Chlorkalk auch, der Fäulniß des Fleiſches zu begegnen und daſſelbe zu conſerviren. Man darf hiezu nur in die Schränke, worin man Fleiſch aufbewahren will, eine Schale Chlorkalkflüſſigkeit ſtellen. Fängt das Fleiſch ſchon an, in Fäulniß überzugehen, ſo legt man es erſt einige Stunden in Chlorkalklöſung und wäſcht es darauf in reinem Waſſer aus. Selbſt altes geſalzenes Fleiſch, das faulig geworden war, wurde wieder genießbar, nachdem es mehrere Tage lang in Chlorkalkflüſſigkeit gelegen hatte. Die Auflöſung des Chlorkalks hat ſich auch gegen Ratten ſehr wirkſam gezeigt, die, wenn man die Flüſſigkeit in ihre Aufenthaltsörter ſprengt, dadurch vertrieben werden; ſie dient ferner auch äußerlich zum Auswaſchen anſteckender Geſchwüre. Der trockne Chlorkalk bringt mehrere Metalle und Oxyde auf die höchſte Oxydationsſtufe und verwandelt Alkohol in Chlornaphtha und in leichte Salznaphtha.

Die unterchlorige Säure zerfällt in den Bleichverbindungen ſchon in einer Wärme von + 30 bis 35, ſo wie durch Einwirkung von Säuren darauf in ihre Beſtandtheile und entläßt im erſten Fall Sauerſtoffgas, wenn die Baſe vorwaltet, bei vorwaltender Säure aber Sauerſtoffgas mit Chlorgas gemengt; im zweiten Fall dagegen entweicht Chlorgas gasförmig, während ſich zugleich Chlorſäure bildet. Strömt das Chlorgas in die concentrirten Auflöſungen der fixen Alkalien oder in kochende Kalkmilch, ſo wird, wie ſchon erwähnt wurde, die ſtärkere Verwandtſchaft hervorgerufen, und ſtatt der unterchlorigen Säure Chlorſäure erzeugt.

Guter Chlorkalk muß, mit verdünnter Schwefelſ. oder Salzſ. übergoſſen, Chlor in Gasform ausgeben; ſeine Bleichkraft wird nach der Menge der ſchwefelſauren Indigoauflöſung geſchätzt, die von ihm entfärbt wird.

Martens hat in einer Abhandlung über die bleichenden Chlorverbindungen darzuthun geſucht, daß dieſe Verbindungen als einfache Verbindungen

der Oxyde mit Chlor anzuſehen ſind und daß Balards Unterſuchung über die unterchlorige Säure, dieſe Anſicht nicht erſchüttern könne. Er führt dieſen Beweis durch eine genaue Darſtellung der Eigenſchaften der von ihm entdeckten eigentlichen chlorigſ. Salze und der unterchlorigſauren, namentlich der Erſcheinungen ihrer Bildung und Zerſetzung. Da die Abhandlung Martens mir erſt jetzt aus den Annal. d. Ch. et Ph. bekannt geworden iſt, ſo halte ich für nöthig, hier noch das Weſentlichſte aus derſelben anzuführen. Nach Martens ſind 4 Chlorſäuren anzunehmen, welche den 4 Säuren des Schwefels entſprechen.

1.) Die unterchlorige Säure Balards. Das auf gleiche Weiſe zuſammengeſetzte Chloroxydul Davys iſt nur eine Mengung, aber eine conſtante aus 1 Vol. chloriger Säure und 3 Vol. Chlor.

2.) Die chlorige Säure (Chloroxyd Anderer), welche mit den Alkalien ganz deutliche Salze gibt.

3.) Die Chlorſäure, für welche er lieber den Namen Unterchlorſäure will, und endlich die Oxychlorſäure, nach dem Verf. Chlorſäure.

Chlorigſaure Salze. Wenn man durch eine wäſſerige Löſung von Kali, Natrum, Baryt oder durch Kalkmilch chlorigſaures, nach Stadion entwickeltes, Gas leitet, bis kein ſolches mehr aufgenommen wird, ſo erhält man neutrale, ſtark entfärbende Flüſſigkeiten, welche bei Zuſatz einer ſelbſt ſchwachen Säure viel chlorigſaures Gas entwickeln. Die bis jetzt dargeſtellten chlorigſ. Salze ſind ſämmtlich in Waſſer löslich, ſtabiler als die unterchlorigſ. Salze und fällen Silberſalpeter. Daß bei Behandlung einer concentr. Ätzlauge mit chlorigſaurem Gas bald viel chlorſaures Kali niederfällt und Chlorkalium in der Löſung bleibt, welche Erſcheinung auf analoge Art auch beim Natrum vorkommt, rührt aber erſt von der Zerſetzung des bereits gebildeten chlorigſauren Salzes her und wird durch die Schwerlöslichkeit des chlorſauren Salzes bedingt. Sobald nehmlich die Löſung eine ſolche Concentration erreicht, daß das etwa ſich bildende chlorſ. Kali nicht gelöſt bleiben könnte, tritt auch dieſe Bildung ein, und chlorſaures Kali fällt nieder. Daher kann eine Löſung von chlorigſ. Natrum concentrirter ſeyn, als von chlorigſ. Kali, weil das chlorſ. Natrum löslicher iſt, als das chlorſaure Kali. Läßt man nur ſo viel chlorige Säure in die alkaliſche Löſung treten, daß ſich die Flüſſigkeit nicht färbt, ſo erhält man eine baſiſche chlorigſ. Verbindung, die alkaliſch reagirt, nur nach Säurezuſatz entfärbende Eigenſchaften zeigt, ſelbſt im ſehr concentrirten Zuſtande kein chlorſ. Kali abſetzt, aber mit Säuren viel chlorigſ. Gas entwickelt. Bei gelinder Wärme oder im Vacuo laſſen ſich die baſiſch chlorigſ. Salze trocken darſtellen. Das baſiſche Kaliſalz bildet dem chlorſ. Kali ähnliche Kryſtällchen, die ſich in trockner Luft gut halten. Die Löſung des baſiſch chlorigſauren Salzes wird durch mehr hineingeleitete chlorige Säure in den neutralen Zuſtand übergeführt, wo ſie dann die gelbe Färbung zeigt. Die neutrale Löſung nimmt auch überſchüſſiges chlorigſ. Gas auf, welches aber an der Luft allmählig entweicht. Bei einwirkender fortgeſetzter gleicher Wärme, zerſetzt ſich endlich das neutrale chlorigſaure Salz.

Neutrale chlorigſ. Salze laſſen beim Eindampfen im Vacuo neben Ätzkalk, ein nicht mehr bleichendes Gemenge zurück von chlorſ. Salze und Chlormetall. Die Chlorverbindungen der baſiſchen Oxyde (Bleichſalze), wenn ſie baſiſch ſind, laſſen ſich wahrſcheinlich ebenfalls ohne Zerſetzung bis zur Trockne verdampfen, während die gegen Lakmus neutralen, den Sublimat fällenden Bleichſalze ſich zerſetzen, daher die widerſprechenden Angaben über die Möglichkeit, die Bleichſalze in feſter Geſtalt zu erhalten. Die neutralen chlorigſauren Salze wirken ſtark entfärbend und oxydirend. Schwefelblei wird augenblicklich in ſchwefelſaures Blei verwandelt. Ein Gemenge von chlorigſ. Salz und Chlormetall entwickelt durch Säurezuſatz nur chlorige Säure; die Bleichſalze entwickeln unter gleichen Umſtänden nur Chlor; ſie ſind alſo weder chlorigſaure Salze, noch Gemenge von chlorigſ. Salzen und Chlorüren.

Unterchlorigſaure Salze. Dieſe ſind, was die leichtere Zerſetzbarkeit im neutralen, als im alkaliſchen Zuſtande, das Bleichen u. ſ. w. betrifft, den chlorigſ. Salzen ſehr ähnlich. Mit Säuren entwickeln ſie unterchlorigſaures, meiſt mit Chlor gemiſchtes Gas. Sind ſie mit Chlorüren gemiſcht, ſo entwickeln ſie nur Chlor, da die aus dem Chlorür entwickelte Salzſäure mit unterchlorigen Salzen Waſſer und Chlor liefert. Die chlorigſauren Salze zeigen dieß nicht, da die chlorige Säure nicht durch Salzſäure zerſetzt wird. Auf ganz gleichem Grunde beruht es aber, daß die Gemenge von chlorſaurem Salze und Chlorür mit einer hinreichend ſtarken Säure chlorigſaures Gas und Chlor liefern; die Chlorſäure wird nehmlich von Salzſäure in der Kälte nicht in Waſſer und Chlor, ſondern in Waſſer, chlorige Säure und Chlor zerſetzt. Jene Eigenſchaft eines Gemenges von unterchlorigſ. Salze und Chlorür hat aber die Anſicht veranlaßt, daß die Bleichſalze ein ſolches Gemenge ſeyen. Die Zerſetzung durch mäßige Temperaturerhöhung unterſcheidet die unterchlorigſauren Salze ſchon von den Bleichſalzen, welche, wenn kein Chlorüberſchuß da iſt, bis 80° C., ſelbſt bis 50—60° C., ohne Zerſetzung erhitzt werden können. Eine Eigenſchaft der Bleichſalze mit Chlorüberſchuß läßt ſich aber gar nicht unter der Vorausſetzung erklären, daß ſie Gemenge von unterchlorigſauren Salzen und Chlormetallen ſeyen. Deſtillirt man ſie nehmlich in einer Glasretorte mit Vorlage, ſo zerſetzen ſie ſich, wenn ſie ins Kochen kommen, ohne Entwickung von Sauerſtoff, ſelbſt ohne beträchtliche Chlorentwicklung, aber unterchlorige Säure condenſirt ſich mit den Waſſerdämpfen in der Vorlage zu einer Flüſſigkeit, welche alle von Balard beſchriebene Eigenſchaften der flüſſigen unterchlorigen Säure, manche jedoch, wegen der Verdünnung, in etwas geringerem Grade, beſitzt. Bricht man das Deſtillat, ſo enthält die erſte Portion ein wenig freies Chlor, die folgenden ſind reine unterchlorige Säure. Man darf jedoch die Bleichflüſſigkeit nur zur Hälfte deſtilliren. Weiterhin findet eine faſt totale Zerſetzung ſtatt und man erhält ein Gemenge von Chlormetall und ein wenig chlorſ. Salze. Deſtillirt man dagegen neutrale Bleichſalze, wie ſie durch doppelte Zerſetzung mittelſt Chlorkalk erhalten werden, ſo erhält man nur Waſſer, höchſtens ſchwache Spuren von unterchloriger Säure oder Chlor enthaltend. Dieſe Erſcheinung ließe

ſich nach Balards Anſicht nur dann erklären, wenn man annähme, das unterchlorigſaure Salz werde durch das freie Chlor zerſetzt, unmittelbar darauf auch das freigewordene Oxyd, ſo daß aufs neue unterchlorige Säure entſtehe und ein neutrales Chlorür zurückbleibe, was zu complicirt erſcheint. Die flüſſige unterchlorige Säure zerſetzt Chlorkalium, Chlornatrium ꝛc. unter Chlorentwicklung und Bildung eines den auf gewöhnliche Art dargeſtellten Bleichſalzen gleichen Körpers. Nach Balard müßte man hier annehmen, die unterchlorige Säure zerſetze das ſo ſtabile Chlormetall, um eine ſo wenig ſtabile Verbindung, wie ein unterchlorigſaures Salz zu erzeugen. Mertens glaubt ſogar, daß die Bildung der unterchlorigen Säure in Balards Darſtellungsmethode mit Queckſilberoxyd von vorläufiger Bildung eines Bleichſalzes abhänge. — Übrigens können die bleichenden und oxydirenden Kräfte nicht mehr als Beweis für Balards Anſicht dienen, da ja auch die chlorigſauren Salze, welche mit den Bleichſalzen gar nicht verwechſelt werden können, dieſe Eigenſchaften beſitzen. Was endlich das Verhalten des Silberſalpeters zu Bleichſalzen, nehmlich die Fällung von Chlorſilber und Bildung einer entfärbenden Flüſſigkeit, welche ſich bald weiter zerſetzt, anlangt, ſo beweiſt dieſes noch nicht, daß ſich unterchlorigſaures oder chlorigſaures Silber bilde; es kann ſich auch Anfangs ein Silberoxydbleichſalz bilden, welches ſich aber ſchnell in Chlorür und Chlorat zerſetzt, wie die concentrirte Löſung von Chlorkali. — Alles ſcheint demnach zu beweiſen, daß die Bleichverbindungen doch als Chlorür von Oxyden angeſehen werden müſſen. Es ſcheinen auch ähnliche Sulfure von Oxyden zu beſtehen. Friſch gefällte Schwefelmilch löſt ſich bei 10—20° in Kalilauge zu einer gefärbten Flüſſigkeit, welche, mit Salzſäure behandelt, Schwefel fallen läßt, ohne Schwefelwaſſerſtoff zu entwickeln. — Daß das chlorſaure Kali, welches durch Behandlung von Kalilauge mit Chlor erhalten wird, nur ein ſecundäres Zerſetzungsprodukt des urſprünglichen Bleichſalzes (bedingt durch die Schwerlöslichkeit des chlorſauren Kalis) iſt und nicht von der durch die Abſorption des Chlors erzeugten Hitze abhängt, beweiſt Folgendes: Leitet man durch eine kochende Löſung von 1 Theil Ätzkali in 4 Theilen Waſſer Chlor, ſo wird Alles abſorbirt und man erhält eine ſtark bleichende Löſung ohne Abſatz von chlorſaurem Salze. Läßt man die völlig geſättigte (Sublimat nicht mehr fällende) Flüſſigkeit erkalten, ſo ſetzt ſich nach einiger Zeit chlorſaures Kali ab und die Flüſſigkeit verliert ihre entfärbende Kraft. Das chlorſaure Kali iſt in gleicher Menge, als wenn man in der Kälte operirt hätte. Zugleich ſtimmt dieſer Verſuch nicht mit Balards Anſicht, da ſich nicht wohl annehmen läßt, daß ſich in der ſiedenden Flüſſigkeit ein unterchlorigſaures Salz gebildet habe und doch eine entfärbende Flüſſigkeit erhalten wurde. Es folgt aber hieraus die Regel, daß, um chlorſaures Kali aus Chlorkali darzuſtellen, man die entfärbende Flüſſigkeit nicht zum Sieden erhitzen darf, wenn ſie Chlor enthält, da ſich ſonſt unterchlorige Säure und nur wenig Chlorſäure bildet; dagegen kann man das durch Chlorkalk erhaltene neutrale Chlorkali getroſt zum Sieden erhitzen, ohne Verluſt zu befürchten. Die Concentration der Flüſſigkeit darf im erſten Falle daher nur

bei 55—60° geſchehen. Will man mittelſt Chlorkalk und Chlorkalium chlorſaures Kali darſtellen, ſo iſt das vorläufige Erhitzen des Chlorkalks zu unterlaſſen, indem dadurch wenigſtens $\frac{2}{3}$ des Chlorkalks in Chlorcalcium verwandelt werden, welches zu Bildung des chlorſauren Kali nicht mehr beitragen kann.

Chromium. Chrom.

Dieſes Metall wurde von Vauquelin im ſibiriſchen Bleiſpathe (chromſ. Bleioxyd) entdeckt. Es findet ſich am häufigſten als Oxyd, mit Eiſenoxydul und Oxyd verbunden, im Chromeiſenſtein und außerdem noch in einigen Edelſteinen, denen es ihre Farbe gibt, z. B. im Smaragd, Spinell ꝛc., und in geringer Menge auch in den Meteoreiſen und Platinerzen.

Das Chrommetall wird dargeſtellt, wenn man das natürliche chromſaure Bleioxyd in gepulvertem Zuſtande ſo lange mit Salzſäure und etwas Alkohol digerirt, bis daſſelbe ohne Farbe iſt, die Flüſſigkeit nach dem Erkalten filtrirt, wobei der größte Theil des entſtandenen Chlorbleies zurückbleibt, dieſelbe verdunſtet, den Rückſtand mit Alkohol digerirt, in welchem ſich das Chlorchrom mit Zurücklaſſung des Chlorbleis auflöſt, hierauf den Alkohol abdeſtillirt und das zurückbleibende Chlorchrom in Waſſer auflöſt. Aus der Auflöſung ſcheidet man durch Ätzlauge das Chrom als Oxyd aus, ſetzt demſelben nach dem Trocknen die Hälfte ſeines Gewichts Kohlenpulver zu und verwandelt es mit Öl in eine Maſſe, welche man in einer verklebten Probiertute eine Stunde lang einem heftigen Glühfeuer ausſetzt.

Liebig (Pogg. Ann. XXI. 359) ſtellt das Chrom durch Reduction des glühenden dreifach Chlorchroms oder des Chromchlorürs mittelſt hineingeleiteten Ammoniakgaſes dar, wobei das Metall im erſten Fall ſchwarz, im zweiten chocoladebraun, pulverförmig zurückbleibt und vom Polirſtahl Metallglanz erhält. Das Chrom iſt ein weißgraues, höchſt ſprödes und ſchwieriger, als Mangan, ſchmelzendes Metall, das ſich an der Luft nicht verändert und ein ſp. G. von 5,9 beſitzt. Es iſt nicht magnetiſch, wird von Salpeterſäure und ſelbſt von Königswaſſer faſt gar nicht, oder nur ſehr wenig angegriffen, von Flußſäure aber unter Waſſerſtoffgasentwicklung, beſonders mit Hülfe der Wärme, vollſtändig aufgelöſt.

Das Chrom verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 2 Verhältniſſen zu Oxyd und zur Säure. Das Oxyd bildet ſich beim anhaltenden Erhitzen des Metalls an der Luft, beim Erhitzen der Chromſäure für ſich oder beim Zuſammenbringen derſelben mit desoxydirenden Subſtanzen. Nach Liebig (B. Jahresb. 12. S. 97) erhält man ein vorzüglich ſchönes Oxyd, wenn man das Chromchlorür in offnen Gefäßen bis zum Glühen erhitzt. Das Chlorür, ſein Waſſer verlierend, bläht ſich faſt wie Alaun auf, und indem ſich das Chrom oxydirt, geht vermuthlich nicht bloß Chlor, ſondern ein flüchtiges Chromſuperchlorid fort und hinterläßt das gebildete Oxyd um ſo poröſer. Das Oxyd hat eine dunkelgrüne, faſt dunkelbraune Farbe und verbindet ſich mit Waſſer zu einem grünlichgraugefärbten Hydrat, das beim ſtarken Trocknen grün und

nach dem Glühen, wobei es eine ſtarke Feuererſcheinung zeigt, dunkelgrün wird, indem es in reines waſſerfreies Oxyd übergeht. Das Oxyd ſcheidet ſich als Hydrat aus, wenn man ein Gemiſch von chromſaurem Kali, kohlenſaurem Kali und ſalpeterſaurem Ammoniak zur Trockne abdampft, den Rückſtand gelinde erhitzt, bis er ſchwarz wird, ihn hierauf in Waſſer auflöſt und den Theil des Oxyds, der ſich wieder gelöſt hat, durch Ammoniak fällt. Das Hydrat löſt ſich leicht in Säuren auf, und die Auflöſung hat ſelbſt, wenn ſie verdünnt iſt, eine dunkel ſmaragdgrüne Farbe; beim durchſcheinenden Kerzenlichte erſcheint ſie aber violett; das ſtark erhitzte Oxyd löſt ſich aber in Säuren nur ſchwierig und nur mit Hülfe der Wärme in Schwefelſäure auf. Nach Ullgren (Berzel. Jahrb. 15. S. 141) wird das Chromoxyd kryſtalliſirt erhalten, wenn man ſaures chromſ. Kali bei einer noch nicht zum Glühen gehenden Temperatur ſchmilzt und nun entweder Öl oder Salmiak darauf wirft, jedoch weniger als zur vollſtändigen Zerſetzung des Salzes erforderlich iſt, weil ſonſt die Maſſe erſtarren würde. Alsdann wird ſie bis zum Weißglühen erhitzt und, von heißem Sand umgeben, langſam erkalten gelaſſen. Nach dem Auslaugen des Salzes bleibt ein grünes Chromoxyd zurück, welches in allen Sprüngen oder Blaſenräumen mit glänzenden, grünen, ſehr kleinen Kryſtallen beſetzt iſt, die rhomboëdriſch zu ſeyn ſcheinen. Wird das ſaure Salz vor dem Erhitzen mit Öl gemengt, ſo wird das Oxyd nicht kryſtalliniſch. Die Chromoxydſalzlöſungen reagiren ſauer, werden durch reine und kohlenſaure Alkalien gefällt, der mehr oder weniger grüne Niederſchlag löſt ſich aber in einem Überſchuß des Fällungsmittels wieder auf. Die Blei-, Queckſilber- und Silberſalze werden von den Chromoxydſalzen nicht gefällt. Man erkennt das Chromoxyd und deſſen Verbindungen ſehr leicht an der ſchönen, ſmaragdgrünen Farbe, welche dadurch den Glasflüſſen vor dem Löthrohr mitgetheilt wird. Er wird jetzt ſehr häufig als grüne Farbe, beſonders in der Email- und Porcellanmalerei angewendet. Frick (Poggend. Annal. XIII. 491) hat eine einfache Methode angegeben, das Chromoxyd (Chromgrün) im Großen darzuſtellen. Man glüht Chromeiſen mit Salpeter, laugt die Maſſe mit Waſſer aus, und kocht die Flüſſigkeit, welche Salpeter, chromſaures Kali und freies Kali enthält, in einem eiſernen Gefäße ſo lange mit Schwefelblumen, als noch Chromoxyd niederfällt. Der Niederſchlag wird abgewaſchen, in Schwefelſäure aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und mit kohlenſaurem Kali niedergeſchlagen. Der Schwefel oxydirt ſich hiebei auf Koſten der Chromſäure zu einer der Säuren des Schwefels, die nun die Stelle der Chromſäure einnimmt. Damit nicht durch den Schwefel auch ein Antheil der gewöhnlich in dieſer alkaliſchen Flüſſigkeit aufgelöſt gehaltenen Thonerde gefällt werde, ſchlägt man zuvor die warme chromſaure Auflöſung mit einer alkaliſchen Schwefelleberlöſung nieder. Trommsdorf (Erdmanns Journ. XV. S. 98) hat dieſe Methode im Detail mit allen den Handgriffen mitgetheilt, die ſich ihm bei öfterer Wiederholung derſelben ergeben haben. Durch Glühen des Oxyds unter Umrühren an der Luft nimmt daſſelbe eine dunkelbraune Farbe an und verwandelt ſich in Chromhyperoxyd oder chrom-

ſaures Chromoxyd. Das Chromoxyd beſteht aus 1 At. Chrom und $1\frac{1}{2}$ At. Sauerſtoff.

Die Chromſäure bildet ſich, wenn Chromoxyd (Chromeiſenſtein) mit Kali bei Zutritt der Luft geſchmolzen wird, wo erſteres durch Aufnahme von Sauerſtoff in Säure übergeht, die ſich mit dem Kali zu chromſaurem Kali verbindet. Sie wird rein erhalten, wenn man 1 Th. chromſaures Bleioxyd, 1 Th. Flußſpath und 3 Th. Vitriolöl gelinde in einer bleiernen Flaſche erwärmt, auf welche eine größere bleierne Flaſche, welche durch mehrere Öffnungen den Luftzutritt geſtattet, umgekehrt geſetzt iſt. Das in Dämpfen aufſteigende Fluorchrom zerfällt durch die Feuchtigkeit der Luft in entweichende Flußſäure und in ſich ſublimirende Chromſäure, deren Herabfallen in die untere Flaſche durch eine auf deren Mündung gelegte, durchlöcherte Bleiplatte gehindert wird. Bei dieſem Proceß gibt die Chromſäure ihren Sauerſtoff an das Calcium des Flußſpaths ab, wodurch Kalkerde entſteht, die mit der Vitriolſäure zu Gyps zuſammentritt; das jetzt außer Verbindung geſetzte Fluor bildet nun mit dem Chrommetall Fluorchrom, das ſich durch das Waſſer der Luft, welches ſeinen Sauerſtoff an das Chrom, ſeinen Waſſerſtoff aber an das Fluor abgibt, in Chromſäure und Flußſäure zerſetzt. Die Chromſäure erſcheint als eine zinnoberrothe, wollige Kryſtallvegetation von ſaurem und herbem Geſchmack, welche die Haut gelb färbt, an der Luft zerfließt, in Waſſer und Alkohol löslich iſt und aus der concentrirten wäſſerigen Löſung in hellrothen Kryſtallen anſchießt. Sie ſchmilzt in der Hitze zu einer ſchön rothbraunen Flüſſigkeit und wird dann unter lebhafter Feuererſcheinung in grünes Chromoxyd verwandelt. Mit der Schwefelſäure bildet ſie eine Doppelſäure in kleinen rubinrothen Kryſtallen anſchießend, welche beim Erhitzen ſehr ſchnell in ſchwefelſaures Chromoxyd ſich umwandelt. Durch die meiſten oxydirbaren Körper wird ſie zu Chromoxyd desoxydirt und dadurch leicht erkannt. Mit ſalzfähigen Baſen bildet ſie die chromſauren Salze, welche ſich vorzüglich durch ihre ſchönen Farben auszeichnen. Die chromſauren Alkalien und Erden, ſo wie viele chromſaure ſchwere Metalloxyde, ſind gelb, die übrigen chromſauren ſchweren Metalloxyde haben eine verſchieden nüancirte rothe Farbe. Die chromſauren Salze färben vor dem Löthrohr die Glasflüſſe grün, und entwickeln in einem Metallgefäß, mit Vitriolöl und zugleich mit Kochſalz oder Flußſpath erwärmt, einen rothen Dampf von Chlor- oder Fluor-Chrom. Die Chromſäure verbindet ſich mit dem Kali in 2 Verhältniſſen. Das neutrale gelbe chromſaure Kali wird erhalten, wenn man 3 Theile höchſt fein gepulverten Chromeiſenſtein mit 2 Th. Salpeter innig vermengt und das Gemenge in einem bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel eine Stunde lang einer ſtarken Rothglühhitze ausſetzt. Die Maſſe kocht man mit deſt. Waſſer aus, neutraliſirt hierauf die filtrirte Flüſſigkeit mit Salpeterſ., und dampft ſie zur Kryſtalliſation ab. Der in Waſſer auflösliche Rückſtand der geglühten Maſſe, noch einmal mit der Hälfte ſeines Gewichts Salpeter geſchmolzen und wie vorher behandelt, gibt noch einen Antheil chromſaures Kali. Der beim Erkalten der concentrirten Lauge zuerſt anſchießende Salpeter muß abgeſondert

werden und kann wieder zu einer neuen ähnlichen Arbeit dienen. Das im Handel vorkommende chromſaure Kali ſoll nach Gruber (Grundzüge der allg. u. med. Chemie. 1836. 1. B. S. 303) oft bis zur Hälfte ſeines Gewichts mit Salpeter verfälſcht ſeyn. Das reine Salz kryſtalliſirt in zitronengelben Prismen, löſt ſich in 2 Th. kalten und in jedem Verhältniſſe heißen Waſſers auf, iſt aber in Alkohol unauflöslich. Ein Theil deſſelben färbt 40000 Th. Waſſer noch deutlich gelb; ſein Geſchmack iſt bitter und unangenehm metalliſch; es färbt ſich beim jedesmaligen Erhitzen morgenroth, ſchmilzt aber erſt in der Glühhitze nach vorherigem Verkniſtern. Es muß neutral ſeyn, auf glühende Kohlen geſtreut darf es nicht verpuffen, darf mit Säuren nicht aufbrauſen und mit kohlenſaurem Kali darf die Auflöſung deſſelben keine Trübung erleiden. Es kann zur Entdeckung mehrerer Metalle dienen, da die Chromſäure auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft mit den baſiſchen Metalloryden gefärbte meiſtens in Waſſer unauflösliche Salze bildet. So ſchlägt es die Bleiſalze lebhaft gelb nieder; aber auch die Zink-, Wismuth-, Antimon- und Tellurſalze erzeugen damit ähnliche gelbe Präcipitate. Queckſilberorydulſalze werden ſchön ziegelroth gefällt; die Queckſilberorydſalze hingegen werden nicht ſogleich, ſondern erſt ſpäter gelblichroth niedergeſchlagen. Das chromſaure Kali wird durch Schwefelſäure, Salzſäure, Salpeterſäure, wenn es in Waſſer aufgelöſt iſt, dunkelroth gefärbt und in ſaures rothes chromſaures Kali verwandelt, welches in ſchönen morgenrothen durchſichtigen Tafeln oder Säulen kryſtalliſirt, bei raſcher Kryſtalliſation aber nur dünne Blätter bildet. Es erfordert 10 Th. kaltes Waſſer zur Auflöſung, verkniſtert in der Hitze, ſchmilzt leichter, als das einfache chromſ. Kali, zu einer durchſichtigen, rothen Flüſſigkeit, ſchmeckt kühlend bitter und metalliſch, iſt luftbeſtändig und ſeine wäſſerige Löſung reagirt ſauer.

Das chromſaure Bleioryd iſt als eine feine Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb ſehr geſchätzt. Es kommt natürlich im rothen Bleiſpathe vor, bricht aber ſelten derb, ſondern iſt mehrentheils in 4ſeitigen Prismen kryſtalliſirt. Seine Farbe iſt roth mit einem Stich ins Gelbe, zerrieben ſtellt es ein ſchönes gelbes Pulver dar. Künſtlich wird es erhalten, wenn man eine Auflöſung des ſalpeterſauren Bleiorydes mit einem ſchwachen Säureüberſchuß durch reines einfach chromſaures Kali fällt und den feuchten Niederſchlag an der Luft trocknet. Saures chromſaures Kali bewirkt einen dunkel zitronengelben Niederſchlag. Nach Liebig erhält man das Chromgelb am wohlfeilſten, wenn man ſchwefelſaures Bleioryd in noch feuchtem Zuſtande, wie es als Nebenproduct in den Färbereien abfällt, kalt mit einer Auflöſung von chromſaurem Kali übergießt. Es erfolgt hier vollſtändige Doppelzerſetzung und das Chromgelb fällt mit einem äußerſt ſchönen Farbenton nieder. Eine andere Farbe wird aus dem chromſauren Blei durch Kochen mit Kaliauflöſung oder durch Zuſammenſchmelzen mit Salpeter erhalten, die Chromroth genannt worden iſt. Am ſchönſten erhält man dieſe Farbe, wenn man 1 Th. Chromgelb und 4 Th. Salpeter nimmt; zur Erzeugung der tiefſten Nüançe von Roth ſind jedoch auf 1 Th. Chromgelb 5—6 Th. Salpeter erforderlich.

Chromchlorür bildet ſich durch Auflöſen des Chromoxyds in Salzſäure, und Cromchlorid entſteht, wenn man chromſaures Bleioxyd mit Kochſalz und Vitriolöl deſtillirt und das ſich entwickelnde Gemenge von Chlorgas, ſalzſaurem Gas und Chromchloriddampf durch eine erkältete Röhre leitet, in welcher ſich letzterer verdichtet. Es ſtellt eine blutrothe ſehr flüchtige Flüſſigkeit dar, die ſehr flüchtig iſt und an der Luft einen der ſalpetrigen Säure ähnlichen Dampf ausſtößt. Schwefelchrom entſteht, wenn das Chlorür in einem Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas erhitzt wird und bildet eine kryſtalliniſche, glänzend ſchwarze Maſſe. — Die Chromſäure beſteht aus 1 At. Chrom und 3 At. Sauerſtoff. Die Chromſäure und das ſaure chromſaure Kali, welches letztere jetzt in der Färberei ſtark gebraucht wird, ſind beide ſehr ätzende Gifte. In Glasgow hat man ſchon längſt beobachtet, daß Arbeiter in Färbereien, wenn ſie ihre Finger und Hände in eine Auflöſung von ſaurem chromſaurem Kali tauchen, ſehr ſchlimme tieffreſſende Geſchwüre an Händen und Armen bekommen. Es wird daher auch als Ätzmittel angewendet und leiſtete bei Warzen, die auf fürchterliche Art ausgebreitet waren, und wo alle andern Mittel nichts ausrichteten, die beſte Hülfe. Innerlich genommen, wirkt das ſaure chromſaure Kali tödtlich. Ein Arbeiter wollte eine Kufe, worin ſich eine Auflöſung dieſes Salzes befand, mittelſt eines Hebers entleeren, und als er aus letzterem die Luft auszog, kam ihm etwas von der Lauge in den Mund. Ohneracht er glaubte durch Ausſpucken die Flüſſigkeit gänzlich aus dem Munde gebracht zu haben, fühlte er nach wenigen Minuten ſtarke Hitze im Schlunde und Magen, es folgte heftiges Blut- und Schleimbrechen, bis nach 5 Stunden der Tod dem Leiden ein Ziel ſetzte. Kohlenſaure Magneſia in Waſſer gerührt, iſt bei dieſen Vergiftungen das beſte Hülfsmittel.

Cuprum. Kupfer.

Das Kupfer iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt und eines von den Metallen, die am häufigſten in der Natur verbreitet ſind. Es machte den Hauptbeſtandtheil in den Waffen und ſchneidenden Werkzeugen der älteſten Völker aus, welche wegen der damaligen Seltenheit des Eiſens gewöhnlich aus Kupfer mit Zinn verſetzt beſtanden. Man findet das Kupfer im Mineralreiche a.) gediegen, b.) oxydirt, als rothes Kupfererz, Kupferblau, Berggrün, Kupferſchwarz ꝛc., c.) vererzt, als Schwefelkupfer, entweder für ſich (Kupferglanz), oder mit andern Schwefelmetallen zu Kupferkies, Buntkupferkies, Fahlerz ꝛc. vereinigt, oder mit Selen verbunden, als Selenkupfer, Selen-Silberkupfer ꝛc., d.) mit Säuren verbunden, als kohlenſaures, phosphorſaures, ſchwefelſaures und arſenikſaures Kupferoxyd. Auch im organiſchen Reiche iſt es häufig verbreitet; jedoch wird es immer nur in geringer Menge daſelbſt angetroffen. Sarzeau fand es in der Aſche der China, des Krapps, Kaffees, im Mehl des Weizens, im Ochſenblute, der Alantwurzel ꝛc.

Das Kupfer wird aus den Erzen, welche es als Oxyd oder mit Kohlenſ. verbunden enthalten, durch Schmelzen mit Kohle und dem nöthigen

Fluſſe gewonnen. Die größte Menge Kupfer gewinnt man aber aus dem reinen oder mit andern Schwefelmetallen gemiſchten Schwefelkupfer. Dieſes wird wiederholt geröſtet und mit quarzhaltigen Mineralien geſchmolzen, wodurch Schwefel und Arſenik verflüchtigt, das Eiſen aber verſchlackt wird. Das dadurch erhaltene kupferreichere Schwefelkupfer führt den Namen Kupferſtein, Rohſtein, geht durch mehrmaliges Röſten und darauf folgendes Schmelzen in ſogenanntes Schwarzkupfer über, welches zwar reiner, als der Kupferſtein iſt, aber noch Schwefel, Eiſen, Blei ꝛc. enthält, und ſo wenig Feſtigkeit beſitzt, daß es nicht verarbeitet werden kann. Das Schwarzkupfer wird nun durch einen Oxydationsproceß, der die fremden Beimengungen abſcheidet, zu Garkupfer gemacht, wenn es aber hinreichend Gold und Silber enthält, vorher mit Blei ausgezogen oder der Seigerung unterworfen. Dieſer Proceß, darin beſtehend, daß man das Schwarzkupfer auf einem Heerde aus Kohlenſtaub und Lehm ſchmilzt und ſo lange in Fluß erhält, als ſich noch Schlacke abſetzt, was man durch Zutritt der Luft noch zu beſchleunigen ſucht, befreit zwar das Kupfer von den fremden Metallen, allein es tritt jetzt Kupferoxydul mit dem Kupfer in Verbindung, ſcheinbar eine völlig gleichartige Maſſe bildend, aus welcher ſich aber das Oxydul durch Umſchmelzen ohne Reduktionsmittel nicht wieder abſondern läßt. So wie das Kupfer gar iſt, welches ſich dadurch zeigt, daß jetzt die auf der Oberfläche des Metallbades ſich abſondernde Schlacke durch Kupferoxydul ſehr ſtark roth gefärbt erſcheint, ſpritzt man heißes Waſſer auf das Kupfer. Die erſtarrte Oberfläche wird mit einer Zange herausgeriſſen; auf das unter derſelben befindliche, noch flüſſige Metall wird abermals W. geſpritzt, und durch Wiederholung dieſer Operation die ganze Maſſe in Scheiben, welche Roſetten heißen, verwandelt. Das mit Oxydul verbundene Kupfer iſt in der Feſtigkeit ſo vermindert, daß es in der gewöhnlichen Temperatur kaltbrüchig erſcheint. Es iſt daher noch ein zweiter Reinigungsproceß nöthig zur Abſcheidung des Oxyduls, der den Namen Hammergaarmachen des Kupfers führt; das gewonnene Kupfer heißt dann hammergaares Kupfer. Das Kupfer wird dazu noch einmal unter glühenden Kohlen vor dem Gebläſe geſchmolzen, und in eiſerne, erwärmte, mit Staubkalk ausgeſtrichene Gießpuckel gegoſſen, dann gehämmert und ausgeſchmiedet. Wird der Proceß des Hammergaarmachens zu lange und unter Umſtänden, welche wieder Bildung des Oxyduls herbeiführen, fortgeſetzt, ſo nimmt das Kupfer wieder Oxydul auf und geht in ſeinen vorigen Zuſtand zurück. Man ſagt jetzt, es ſey übergar geworden. Aus den ſchwefelhaltigen Kupfererzen läßt das metalliſche Kupfer ſich auf dem naſſen Wege gewinnen, indem man es durch Röſten und Ausſtellen an die Luft in ſchwefelſaures Kupferſalz verwandelt und in ſeine Lauge alles Eiſen legt, um welches herum das Kupfer ſich anſetzt. In einigen Gegenden findet ſich in der Natur Kupfervitriol in Waſſer aufgelöſt, welcher dann gleichfalls auf die angegebene Art zur Erzeugung des Kupfers (Cementkupfers) benutzt wird. Eine vorzüglich reine Sorte iſt das japaniſche. Es kommt in kleinen Barren zu uns, iſt äußerſt geſchmeidig und von ſehr feinem Korn. Ein noch un-

reines Kupfer kann durch ¼ſtündiges Weißglühen mit ¼ Salpeter in einem bedeckten Tiegel von andern unedlen Metallen befreit werden, indem dieſe zum Sauerſtoff eine nähere Verwandtſchaft haben, als das Kupfer. Beim Gaarmachen zerplatzen oft eine Menge Blaſen auf der Oberfläche des flüſſigen Metalls, verurſachen ein Spritzen deſſelben, und liefern ein feines Kupferpulver, welches aus lauter kugelförmigen Körnern beſteht und Spritzkupfer heißt.

Das Kupfer hat die bekannte hell röthlichbraune Farbe, die man mit dem Namen kupferroth zu bezeichnen pflegt, welche Farbe jedoch nach Verhältniß der Reinheit und Güte des Metalls bald heller, bald dunkler erſcheint. Beim Reiben verbreitet das Kupfer einen unangenehmen Geruch, der ſich auch zeigt, wenn man es mit ſchweißigen Händen anfaßt; ſein Geſchmack iſt gleichfalls unangenehm zuſammenziehend und eckelerregend. Es beſitzt einen ſtarken Glanz, iſt ſehr klingend und hat nach dem Eiſen die die größte Härte und Elaſticität. Es wird von dem Meſſer kaum angegriffen; durch Hämmern wird ſeine Härte vermehrt. Das ſp. Gew. des geſchmolzenen Kupfers beträgt 8,85, das des geſchmiedeten oder gewalzten iſt 8,95. Es iſt ſehr dehnbar, obwohl minder als Gold und Silber, kann daher zu den dünnſten Blättchen ausgehämmert (falſches Blattgold) und zu einem feinen Draht, der ſo dünn, wie ein Menſchenhaar iſt, ausgezogen werden. Der Bruch des Kupfers iſt dichtkörnig, zuweilen hackig. Minima von fremden Beimengungen oder Miſchungen äußern, ſo wie auf alle Metalle, auch bedeutenden Einfluß auf die Feſtigkeit, Glanz, Farbe und Textur des Kupfers. Iſt das Kupfer völlig rein, ſo beſitzt es in allen Temperaturen bis zur Schmelzhitze den höchſten Grad der Dehnbarkeit und Geſchmeidigkeit, leiſtet auch beim Zerreißen und Zerbrechen den größten Widerſtand, iſt aber weicher, als manches unreine Kupfer. Ein Kupfer, welches rein genug iſt, zu den feinſten Drähten und Blechen ausgedehnt werden zu können und in allen Graden der Temper. eine hinreichende Feſtigkeit beſitzt, um weder zu zerreißen, noch Kantenbrüche zu erhalten, aber eine hohe Temperatur erfordert, um die durch das Ausſtrecken des Metalls erhaltene Härte und Sprödigkeit wieder zu verlieren, iſt demohnerachtet noch nicht rein genug, um bei der Plattirung mit Gold oder Silber Anwendung zu finden. Zu dieſen Arbeiten iſt erforderlich, daß es die bei der Bearbeitung erlangte Sprödigkeit in der Schmelzhitze des Zinns vollſtändig wieder verliert; denn die Plattirung wird unſcheinbar, wenn zur Aufhebung der durch die Bearbeitung entſtandenen Sprödigkeit eine hohe Temperatur erforderlich iſt, weil ſich das zum Plattiren angewandte Metall in der hohen Temperatur mit dem Kupfer vereinigt. Die Beimengungen des Kupfers verurſachen auch, daß ſich ſeine Feſtigkeit vorzüglich in höherer Temperat. vermindert, alſo mehr rothbrüchig als kaltbrüchig wird. Eiſen ertheilt dem Kupfer eine ſehr rothe Farbe und macht es ſelbſt dann kaltbrüchig, wenn der Gehalt davon ſich nicht mehr beſtimmen läßt. Zink vermindert die Feſtigkeit in gewöhnlicher Temperat. wenig, aber ſchon in der braunrothen Glühhitze wirkt 0,6 PC. ſo nachtheilig auf das Kupfer, daß es Kantenriſſe

I. 39

bekommt. Zinn äußert ähnliche Wirkungen. — Das Kupfer ſchmilzt in der Weißglühhitze bei + 1132° nach Daniell's Regiſterpyrometer; wird der Grad der Hitze verſtärkt, ſo verdampft es. Beim langſamen Erkalten bilden ſich in ſchmelzendem Kupfer octaëdriſche und kubiſche Kryſtalle, welche oft in einander gefügt ſind. Es iſt einer der beſten Wärmeleiter. Beim Erſtarren bietet das Kupfer dieſelben Erſcheinungen dar, als Waſſer, Silber und Wismuth. Es dehnt ſich nehmlich ſcheinbar aus, d. h. es erfüllt nach dem Erſtarren einen größern Raum, als im geſchmolzenen Zuſtande. Das mit dem Minimo von Kohle verbundene, ſo wie auch dasjenige, welches einen geringen Antheil Oxydul aufgenommen hat, beſitzt dieſelbe Eigenſchaft, ſich beim Erkalten in den Formen, in die es ausgegoſſen worden, auszudehnen; man nennt dieß in den Formen ſteigen. Nur das reine Kupfer und, wie eben angeführt wurde, das mit etwas Kohle oder Oxydul verbundene iſt dieſem Steigen unterworfen; je ſtärker das Kupfer vor dem Ausgießen in die Form erhitzt worden war, deſto mehr pflegt es zu ſteigen; entblößt man die Oberfläche des flüſſigen, im Heerd eingeſchmolzenen Metalls, ſo werden noch, ehe die Erſtarrung auf der Oberfläche eintritt, Kupferkügelchen, denen man den Namen Streu- oder Spritzkupfer gegeben hat, als ein feiner und oft ſehr dichter Regen, mit großer Gewalt in die Höhe geſchleudert. Dieſe merkwürdige Erſcheinung bietet nur das reine Kupfer dar, und nur in den angegebenen Zuſtänden der Gaare. Das Steigen des Kupfers iſt der Bearbeitung deſſelben höchſt nachtheilig, indem es dann unter den Hämmern und Walzwerken unbrauchbar wird, da durch das kryſtalliniſche Gefüge Höhlungen entſtanden ſind. Das Steigen wird nur dadurch verhindert, daß man das flüſſige Metall bis zu einer gewiſſen Temperatur ſich abkühlen läßt, ehe es in die Formen gegoſſen wird, damit es ſchnell zur Erſtarrung gelangt. Iſt die richtige Temperatur beim Ausgießen nicht getroffen, ſo läßt ſich das Steigen beim Erſtarren nicht verhindern. Wartet man mit dem Ausgießen zu lange, ſo erſtarrt das Metall im Tiegel, wird unförmlich und ebenfalls unbrauchbar. Den richtigen Punkt zu treffen, bei welchem es in die Formen gegoſſen werden muß, um nicht zu ſteigen, iſt ſo ſchwierig und erfordert eine ſo genaue Kenntniß von dem Verhalten des Kupfers in der Schmelzhitze, daß man die zur Beurtheilung der Temperatur leitenden empyr. Kennzeichen als ein Geheimniß auf den Hüttenwerken bewahrt. Das unreine Kupfer erſtarrt ganz ruhig, kann auch in Formen gegoſſen werden, ohne zu ſteigen; es zieht ſich vielmehr beim Erkalten zuſammen, indem es, dem allgemeinen Geſetz folgend, nach dem Erkalten einen kleinern Raum, als im geſchmolzenen Zuſtande, einnimmt. Eine gewiſſe größere Menge Kupferoxydul, dem Kupfer beigemiſcht, hebt das Steigen auf; allein es macht das Kupfer kaltbrüchig, und dieſe Wirkung bringen auch andere Metalle hervor. Bei dem Kupfer ſcheint das Zerreißen der Maſſe ganz allein die Folge der Cohäſionsverhältniſſe zu ſeyn, welche beim Starrwerden eintreten; denn es bilden ſich im Innern der Maſſe Höhlungen und Poren, die der Menge der aufgeſtiegenen Vegetationen entſprechen. Eine Entwicklung von Gas findet dabei

nicht ſtatt. Die Fabrikanten der ächten Goldgalonen ertheilen dem Kupfer einen Grad von Geſchmeidigkeit und Weichheit, wie es ihn bei dem gewöhnlichen Kupferproceß nicht erlangt; allein die Verfahrungsweiſe wird geheim gehalten. Berthier, der ein ſolches Kupfer analyſirte, fand darin außer 99,12 reinem Kupfer, 0,88 fremde Stoffe, welche aus Kalium, Calcium und Eiſen beſtanden.

Das Kupfer wird zuweilen als feine Kupferfeile oder gefälltes Kupfer (ein mattes Pulver, das durch Druck metalliſch glänzend wird) innerlich angewendet.

An der trocknen Luft verändert ſich das Kupfer bei gewöhnlicher Temper. nicht, iſt die Luft feucht, ſo oxydirt es ſich nach und nach, verliert ſeinen metalliſchen Glanz und überzieht ſich mit einer dunkelgrünen Rinde, welche aus Kupferoxyd, Kohlenſäure (zuweilen auch Ammoniak) und Waſſer beſteht. Dieſer Überzug iſt es, welcher die alten bronzenen Statuen, Medaillen, Geräthſchaften bedeckt und unter dem Namen des edlen Roſtes (Aerugo nobilis Patin) bekannt iſt. Etwas ſchneller erfolgt die Oxydation des Kupfers in lufthaltigem Waſſer, und in Salzwaſſer wird es bald zu Kupferchlorid zerfreſſen. Metalle, welche in Berührung mit Kupfer poſitiv elektriſch werden, wie z. B. Zink und Eiſen, wirken dieſer Thätigkeit des Salzwaſſers entgegen und ſchützen das Kupfer vor Zerſtörung, wenn man ſie damit mechaniſch verbindet. Längere Zeit unter der Erde vergrabenes Kupfer iſt mit einer Rinde von grünem kohlenſ. Kupferoxyd überzogen; zwiſchen dieſer und dem Metall findet ſich eine Schicht kryſtalliſirtes Kupferoxydul. Bei einem Grad der Wärme, der noch lange nicht an die Glühhitze reicht, läuft das Kupfer mit verſchiedenen Farben roth, gelb, blau, violett, je nachdem es mehr oder weniger erhitzt worden, an. Dieſe Erſcheinung iſt wahrſcheinlich der Oxydation des Kupfers zuzuſchreiben; denn bei ſtärkerer Erhitzung entſteht auf der Oberfläche des glühenden Metalls eine dünne Lage von Oxyd (Kupferhammerſchlag), die durch Hämmern leicht abſpringt. Zu gleicher Zeit erhält die Flamme der Feuerung eine ſchöne bläulichgrüne Farbe. Geſchmolzenes Kupfer brennt bei verſtärkter Glut und freiem Zutritt der Luft (noch beſſer, wenn man einen Strom von Sauerſtoffgas darauf leitet) mit einer grünlichen Flamme, welche ſich in einem Rauch verliert, der an benachbarten kühlen Körpern als ein grüngrauer Staub, Kupferblumen genannt (Flores cupri), die vollkommenes Kupferoxyd ſind, ſich anſetzt. Die Kupferblumen ſind, wie das Metall ſelbſt, ſehr feuerbeſtändig, und nur, indem das ſchmelzende Kupfer an der Luft verbrennt, erfolgt jene Verflüchtigung. Auf das Waſſer hat das Kupfer weder bei niederer, noch bei hoher Temperatur eine Einwirkung. Man kennt drei Oxydationsſtufen des Kupfers: das Kupferoxydul, das Kupferoxyd und das Superoxyd.

Das Oxydul kommt in der Natur als Rothkupfererz vor und bildet ſich unter Waſſerſtoffgasentbindung beim Erhitzen des Kupfers mit conc. Salzſäure; beim Glühen eines Gemenges von 4 Th. fein zertheiltem Kupfer und 5 Th. Kupferoxyd (reinem Kupferhammerſchlag) oder, wenn man nach Lie-

big und **Wöhler** trocknes Kupferchlorid in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt, wodurch es in Chlorür übergeht, dann 10 Th. davon mit 6 Th. waſſerfreiem kohlenſ. Natrum vermengt und das Ganze bei gelinder Glühhitze in einem bedeckten Tiegel ſchmilzt. Aus der geſchmolzenen Maſſe zieht man das erzeugte Kochſalz mit Waſſer aus, wobei das gebildete Kupferoxydul als ein ſchön rothes Pulver zurückbleibt, das man auswäſcht und trocknet. **Almroth** behandelt Glühſpan von Kupferſcheiben oder abſichtlich im Muffelofen bereiteten Glühſpan mit ſehr verdünnter Schwefelſäure, welche das Oxyd auflöſt und das Oxydul, welches die größte Menge ausmacht, zurückläßt. Dünne Flitter deſſelben ſind durchſichtig. Erhitzt man arſenikſaures Kupferoxydul (Schweinfurter Grün) mit überflüſſigem Kali und entfernt das arſenikſaure Kali durch Auswaſchen der Maſſe, ſo bleibt ſehr reines Kupferoxydul zurück. Endlich bildet ſich auch Kupferoxydul beim Digeriren von Salmiakgeiſt mit überflüſſigem Kupfer in verſchloſſenen Gefäßen, ſo wie bisweilen durch Oxydation des Kupfers an feuchter Luft und beim Kochen eines Kupferoxydſalzes mit Zucker oder Honig. Das natürliche Kupferoxydul (Rothkupfererz) kommt in cochenillrothen, ins Bleigraue gehenden Octaëdern von 6,0 ſpec. Gewicht vor. Durch ſchwache, hydroelectriſche Wirkung hat **Becquerel** aus dem ſalpeterſauren Kupferoxyd nach mehreren Monaten kleine glänzende, würfelförmige, rothe Kupferoxydulkryſtalle erhalten. Gewöhnlich erhält man das Kupferoxydul in Geſtalt eines bräunlich rothen, an der Luft unveränderlichen Pulvers, welches aus ſeiner Auflöſung in Salzſäure mittelſt eines Alkali als Kupferoxydulhydrat gefällt wird und einen hochgelben Niederſchlag bildet, der an der Luft in Oxydhydrat übergeht und in der Hitze ſein Waſſer verliert. Wird die Auflöſung des Kupferchlorürs mit Ammoniak gefällt, ſodann mit einem Überſchuſſe dieſes Fällungsmittels verſetzt, ſo löſt ſich der Niederſchlag zu einer farbloſen Flüſſigkeit auf, die an der Luft durch Oxydation des Oxyduls blau wird. Die Kupferoxydulſalzlöſungen werden an der Luft in Oxydſalze verwandelt, durch phosphorſaure Alkalien weiß (der Niederſchlag wird an der Luft blaugrünlich), durch Cyaneiſenkalium ebenfalls weiß (der Präcipitat erſcheint an der Luft bald braun), durch Schwefelwaſſerſtoff braun gefällt. Glasflüſſe färbt das Kupferoxydul rubinroth. Das Kupferoxydul beſteht aus 1 Doppelat. Kupfer und 1 At. Sauerſtoff. Mit den meiſten Säuren zuſammengebracht zerfällt das Oxydul entweder in Metall und Oxyd, oder es oxydirt ſich vollſtändig auf Koſten der Säure.

Das Oxyd kommt im unreinen Zuſtande als Kupferſchwärze in der Natur vor, und wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Glühen von ſalpeterſ. oder kohlenſ. Kupferoxyd erhalten. Von dem geglühten Kupfer, welches ſich während des Glühens mit einer Lage Oxyd bedeckt, fällt es beim Erkalten, oder wenn man das glühende Metall in Waſſer ablöſcht, in Schuppen ab. Dieſes Oxyd wird gleichfalls erhalten, wenn man Kupfer in Schwefelſäure oder Salpeterſ. auflöſt, das Oxyd durch Alkali fällt und es dann zur Verjagung des Waſſers gehörig ausglüht. Das Kupferoxyd ſtellt gewöhnlich ein kohlſchwarzes oder bräunlichſchwarzes Pulver dar, welches auch

durch Zuſammenſchmelzen mit reinem Kalihydrat, nachdem man aus der geſchmolzenen Maſſe durch Behandlung mit Waſſer das Alkali entfernt hat, in metalliſch glänzenden Kryſtallen gewonnen werden kann. Es iſt geſchmacklos, in Waſſer unlöslich, feuerbeſtändig, hat ein ſp. G. von 6,13, wird durch Waſſerſtoffgas ſchon bei geringer Wärme unter Feuererſcheinung, durch Kohle in der Glühhitze reducirt und ertheilt der Flamme des Alkohols eine grüne, der Flamme brennender Kohlen eine blaue Farbe. Kohlenpulver, das mit kohlenſ. Kupferoxyd vermiſcht worden iſt, glüht, einmal angezündet, fort unter Zurücklaſſung von Kupferoxyd. Nach Martius (B. Rep. XLI S. 291) wirkt das Kupferoxyd in der Glühhitze auf Silbergefäße ein; als er öfters Kupferoxyd in einem Silbertiegel glühte, wurde dieſer an der Stelle, wo gewöhnlich das Oxyd lag, härter und minder biegſam und ſchmolz endlich bei ſo ſchwachem Feuer, daß es kaum hingereicht haben würde, einige Unzen W. zum Kochen zu bringen, an der Stelle, wo das Kupferoxyd die Atmoſphäre berührte; das Silber ſtellte theilweiſe mit dem Kupferoxyde eine homogene Maſſe dar. Das Kupferoxyd wird wegen ſeiner leichten Desoxydation zur Analyſe organiſcher Körper gebraucht. Eine Reduktion des Kupferoxyds durch Einfluß des Lichts beobachtete Ehrmann (B. Rep. 49. S. 112), als er eine Auflöſung von kupferhaltigen Stahlkugeln an einen Ort geſtellt hatte, wo einen ganzen Nachmittag das Licht darauf einwirkte. Die innere Fläche des Glasgefäßes war an der Stelle, die das Licht beſchienen hatte, mit äußerſt zarten, glänzenden Kupferhäutchen überzogen.

Mit Waſſer verbindet ſich das Kupfer zu Kupferoxydhydrat. Man erhält daſſelbe, wenn man eine Kupferoxydſalzlöſung mit einer reinen Ätzkalilauge in gehöriger Menge fällt. Der entſtandene Niederſchlag hat eine ſchöne blaue oder grünlichblaue Farbe, iſt ſehr voluminös, leicht zerreiblich, verliert in der Wärme leicht ſein Waſſer und wird ſchwarz. Dieſelbe Verwandlung erfährt er auch durch kochendes Waſſer, bleibt aber an der Luft unverändert. Beim Trocknen ſetzt man dem Kupferoxydhydrat gewöhnlich Leim zu, indem es ſonſt ſchwer, ohne daß es ſich ſchwärzt, getrocknet werden kann. Herberger (B. Rep. n. R. Band 1. S. 269) bedient ſich einer einfachen Trocknungsmethode, um daſſelbe in vollkommenſter Schönheit zu erhalten, darin beſtehend, daß man den Präcipitat beſtens ausgewaſchen und zwiſchen Papier oder Leinwand etwas ausgepreßt in einer Schweinsblaſe trocknet. Das Kupferoxydhydrat bildet nach dem Trocknen zerbrechliche Stücke, wie das Berlinerblau, und ſeine Farbe in vollkommen reinem Zuſtande iſt die eines dunkeln Türkiſſes. Man bedient ſich deſſelben wegen ſeiner ſchönen Farbe, als Malerfarbe. Alle Säuren führen es in den ſalzigen Zuſtand zurück: Kohlenſäure z. B. verändert ſeine Farbe und ſein Volum und verwandelt es in ſchön grünes, in ſtärkern Säuren mit Brauſen auflösliches Pulver, auf welches ſiedendes Waſſer keine Wirkung hat. Die feuerbeſtändigen Alkalien, ſo wie das Ammoniak löſen nur das Hydrat auf und verbinden ſich nicht anders mit dem Kupferoxyde, als in ſofern es, durch ſie aufgefordert, in ſolches übergeht. Das Oxyd beſteht aus 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerſtoff.

Das Kupferſuperoxyd, welches noch einmal ſo viel Sauerſtoff als das Oxyd, enthält, iſt von Thenard vermittelſt des Waſſerſtoffſuperoxyds dargeſtellt worden. Es beſitzt eine dunkelgelbbraune Farbe.

Die meiſten bekannten Säuren greifen das metalliſche Kupfer an; ſie löſen mehr oder weniger davon auf und bilden blaue, blaugrüne, oder grüne Auflöſungen; dieſelben Auflöſungen bilden ſie mit dem Oxyde des Kupfers.

Das Verhalten der Schwefelſäure zum Kupfer iſt ſchon bei Beſchreibung des ſchwefelſauren Kupfers (ſ. Cupr. sulphuric.) angeführt worden. Die Salpeterſäure löſt das Kupfer ſelbſt im verdünnten Zuſtande auf, unter Entwicklung von vielem Salpetergaſe; die Auflöſung, welche anfangs grün iſt, aber nach Abſetzung eines gelben Pulvers (wahrſcheinlich baſiſches ſalpeterſ. Kupfer) ſchön blau wird, gibt durch Abdampfung und Abkühlung das ſalpeterſaure Kupferoxyd in laſurblauen, 4ſeitigen Säulen, die im Waſſer und Alkohol leicht auflöslich ſind und an der Luft zerfließen. In der Glühhitze wird es zerſetzt, und braunes Oxyd bleibt zurück. Das Verhalten des Chlors und der Salzſäure zum metalliſchen und oxydirten Kupfer wurde ſchon unter dem Artikel Cuprum muriaticum näher beſchrieben. Die Kohlenſäure greift das metalliſche Kupfer nicht an, verbindet ſich aber mit demſelben zu kohlenſ. Kupferoxyd. Dieſes kommt natürlich vor als Kupferlaſur mit Kupferoxydhydrat verbunden und kryſtalliſirt in dunkelblauen, ſchiefen, rhombiſchen Säulen oder bildet als Bergblau eine himmelblaue, erdig zerreibliche Maſſe. Durch Fällen einer verdünnten Kupfervitriollöſung mit einfach kohlenſaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur und Auswaſchen des erhaltenen Niederſchlags mit kaltem Waſſer erhält man eine ähnliche Verbindung. Ein halb kohlenſaures oder baſiſch kohlenſ. Kupferoxyd kommt im waſſerhaltigen Zuſtande als Malachit natürlich vor. Dieſer iſt ſmaragdgrün, kryſtalliſirt in Nadeln und Blättchen oder erſcheint als faſerige dichte Maſſe. Dieſem ähnlich iſt das Mineral oder Berggrün, welches im Großen aus den Cementwäſſern beim langſamen Durchſickern durch das Gebirge in beſonders vorgerichteten Stollen oder Kaſten ſich abſetzt. Wird eine heiße Kupfervitriollöſung mit kohlenſ. Kali gefällt, ſo erhält man einen blaulichgrauen Niederſchlag, welcher ſammt dem aus Kupferoxydhydrat durch Anziehen von Kohlenſ. aus der Luft gebildeten kohlenſauren Kupferoxyd eine dem Malachit ähnliche Zuſammenſetzung hat. Die ſich an kupfernen Gefäßen, deren Reinigung vernachläſſigt wird, anſetzende grüne Materie, die im gewöhnlichen Leben Grünſpan heißt, iſt ebenfalls nichts Anderes, als baſiſch kohlenſaures Kupferoxyd. Durch Einwirkung der Wärme werden die kohlenſauren Kupferſalze zerſetzt und zu ſchwarzem Kupferoxyd zurückgeführt. Pflanzenſäuren löſen das Kupfer nur unter gleichzeitiger Mitwirkung des atmoſphäriſchen Sauerſtoffs auf; die Auflöſung findet alſo nur an den Stellen ſtatt, wo Säure und Luft gleichzeitig das Metall berühren; man kann daher ohne Gefahr ſolche ſaure Flüſſigkeiten in einem blanken Kupferkeſſel kochen; indem der entweichende Waſſerdampf den Zutritt der Luft verhindert, aber erkalten dürfen ſie nicht darin. Eben ſo wird kein Kupfer aufgenommen, wenn der

Keſſel verzinnt iſt oder ein Stück Zinn darin liegt; denn das letztere wird dadurch poſitiv-electriſch, das erſtere negativ-electriſch, dafür wird aber die Auflöslichkeit des Zinns geſteigert. Die Conditors haben auch ſchon längſt beobachtet, daß mit vegetabiliſchen Säuren verſetzter Syrup, der in kupfernen Gefäßen gekocht wird, von dieſen keinen üblen Geſchmack oder Kupfergehalt annimmt, wenn man nur das Kochen ſchnell verrichtet und die Flüſſigkeit nicht darin erkalten oder ſtehen läßt. Verſäumt man freilich dieſe Vorſichtsmaßregeln, dann erfolgt ſchnell bei Zutritt der Luft Bildung von Oxyd und Auflöſung deſſelben in der Flüſſigkeit.

Die Kupferoxydſalze ſind im waſſerleeren Zuſtande meiſtens weiß, im waſſerhaltigen blau oder grün, in Waſſer gewöhnlich löslich, widerlich metalliſch ſchmeckend und giftig. Sie werden durch reine Alkalien in geringer Menge hinzugefügt, hellgrün (baſiſches Salz) und bis zur Entziehung aller Säure hinzugefügt, himmelblau (Hydrat) gefällt, und dieſer Niederſchlag löſt ſich in einem Überſchuß des Ammoniaks mit tief azurblauer Farbe wieder auf; kohlenſaure Alkalien fällen daraus hellgrünes kohlenſ. Kupferoxyd, das ſich in einem Überſchuß des Fällungsmittels wieder auflöſt. Cyankalium ſchlägt die Kupferſalze gelb nieder, der Niederſchlag wird auf Zuſatz von Salzſäure weiß käſig. Sehr empfindliche Reagentien auf die Kupferoxydſalze ſind das Cyaneiſenkalium, die Hydrothionſäure und das metalliſche Eiſen (ſ. Cuprum aceticum S. 30), wobei noch zu bemerken iſt, daß die durch Cyaneiſenkalium entſtehende braunrothe Farbe bei einer 160000fachen Verdünnung des Kupferſalzes ins Roſenrothe übergeht.

Eine feine Stahlnadel, ſo in die Flüſſigkeit aufgehängt, daß ſie bis zur Hälfte ihrer Länge eintaucht, iſt vorzüglich zur Niederſchlagung eines kleinen Antheils Kupfer geſchickt. Auch Zink, Kadmium und Blei fällen das Kupfer aus ſeiner Auflöſung metalliſch. Die Galläpfeltinktur fällt die Auflöſungen, wenn ſie nicht zu verdünnt ſind, und die Säure nicht zu ſehr vorwaltet, braun, hineingeſtellter Phosphor dagegen blau. Die geiſtige Quajacholztinktur färbt ſie bei Zuſatz von Blauſ. oder blauſäurehaltigen Flüſſigkeiten blau. Mit Borax oder phosphorſ. Natrum geben die Kupferſalze vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme eine grüne, in der Reduktionsflamme eine braune Perle; mit kohlenſ. Natr. werden ſie in der innern Flamme mit einer kleinen Detonation zu Kupfer reduzirt. Eines der feinſten Reagentien für aufgelöſtes Kupfer iſt nach Marx (Berz. Jahresb. 10. S. 117) die Butter; ſie zeigte daſſelbe in einer mit Kupferfeilſpähnen und Kochſalz gekochten und filtrirten Flüſſigkeit durch eine grüne Färbung, die ſie annahm, noch an, als durch kein anderes Reagenz das Kupfer nachgewieſen werden konnte. Von den Branntweinbrennern iſt ſie indeß, wie Berzel. bemerkt, ſchon längſt zur Entdeckung von Kupfer im Branntwein gebraucht worden. Zucker und Honig bewirken eine theilweiſe Reduktion des Kupferoxyds, wenn ſie auf eine Auflöſung des Grünſpans in Eſſig einwirken. Auch die fetten und ätheriſchen Öle löſen, wenn die Luft Zutritt hat, Kupfer auf und erhalten davon eine grünliche Farbe. Eine Kupferoxydſeife wird dadurch bereitet, daß man

eine Kupferſalzlöſung mit einer alkaliſchen Seifenauflöſung präcipitirt. Ätzkali und Ätznatrumauflöſung löſen das metalliſche Kupfer nicht auf; mit Kupferoxyd ſchmelzen die Hydrate beider Alkalien zu einer grünen, durchſichtigen Flüſſigkeit zuſammen; Waſſer entzieht dieſer Maſſe das Alkali, und läßt das Kupferoxyd ungelöſt. Concentrirtes wäſſeriges Kali löſt zwar etwas Kupferoxyd auf, läßt es aber beim Verdünnen mit Waſſer wieder fallen. Der Beitritt der Kohlenſäure bewirkt hingegen eine Auflöſung, und wenn man kohlenſaures Kupferoxyd mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali behandelt, ſo entſteht eine Doppelverbindung aus beiden kohlenſauren Salzen, die in der Flüſſigkeit mit blaßblauer Farbe aufgelöſt bleibt. Bei gleicher Behandlung des kohlenſ. Kupferoxyds mit doppelt kohlenſaurem Kali kryſtalliſirt das Doppelſalz in Oktaëdern. Wird Kupferoxyd mit kohlenſ. Kali geglüht, ſo entwickelt ſich Kohlenſäure und aus der geglühten Maſſe löſt Waſſer reines und kohlenſaures Kali mit Zurücklaſſung des Kupferoxyds auf. Das kohlenſaure Natrum löſt weniger Kupferoxyd auf, als das kohlenſaure Kali; es verbindet ſich aber ebenfalls mit dem kohlenſ. Kupferoxyd zu einem Doppelſalz, das in ſchönen, atlasartig bläulichgrünen Nadeln kryſtalliſirt, nicht in W. löslich iſt, durch kochendes W. aber in ſich auflöſendes kohlenſ. Natrum und unlösliches kohlenſ. Kupfer zerfällt.

Wird Kupferfeile in reinem ſauerſtofffreiem Ammoniakgas erhitzt, ſo abſorbirt ſie dieſes Gas (oder vielleicht die Beſtandtheile dieſes Gaſes in einem veränderten Verhältniſſe) und nimmt eine helle Farbe an, ohne den Metallglanz zu verlieren; an der Luft wird dieſe Verbindung ſchnell in blaues Kupferammoniak verwandelt, wobei ſie Stickſtoff und Sauerſtoff aufnimmt. Eine farbloſe Auflöſung des Kupfers in Ätzammoniakflüſſigkeit entſteht, wenn man etwas Kupferfeile in einem Glas mit Ätzammoniakflüſſigkeit übergießt, ſo daß etwas atmoſphäriſche Luft über derſelben ſtehen bleibt, und nun das Glas gut verſtopft. Setzt man dieſe Auflöſung an die Luft, ſo wird ſie erſt an der Oberfläche, nach und nach aber durch die ganze Maſſe blau gefärbt und enthält jetzt Kupferoxydammoniak aufgelöſt. Die Kupferoxydammoniakauflöſung ſtellt man auf die Weiſe dar, daß man Kupferfeile, gefälltes Kupfer oder dünne Kupferbleche mit Salmiakgeiſt in einem nur zum achten Theil damit angefüllten Medizinglas unter Zutritt der atmoſphär. Luft kalt ſo lange in Berührung ſtellt, bis eine geſättigte dunkelblaue Flüſſigkeit entſtanden iſt, wobei der Stopſer des Glaſes öfters gelüftet, und die Kupfertheile ſo herumgeſchwenkt werden müſſen, daß letztere an den Wänden des Gefäßes über der Flüſſigkeit anhängen. Schneller wird dieſe Auflöſung erhalten, wenn man Kupferoxyd mit Salmiakgeiſt digerirt. Aus der gehörig mit Kupferoxyd geſättigten Flüſſigkeit ſcheiden ſich anſehnliche dunkelblaue Kryſtalle aus, die man gegen den Zutritt der Luft geſchützt aufbewahren muß. An der Luft liegend, verwittern dieſe Kryſtalle, verlieren das Ammoniak und werden in grünes kohlenſaures Kupferoxyd verwandelt. Das Ammoniak wird auch als Reagens auf Kupferſalze angewendet; bei einer Auflöſung derſelben, die $\frac{1}{20000}$ enthält, bringt der Salmiakgeiſt noch ein ſehr

ſchwaches Blau hervor, das aber bei einer 80000fachen Verdünnung nicht mehr zu bemerken iſt. Die Kupferammoniakflüſſigkeit wird in verſchloſſenen Gefäßen durch Kupfer entfärbt, bei Zutritt der Luft aber durch Oxydation wieder blau. Wird die Kupferoxydammoniaklöſung mit viel Waſſer verdünnt, ſo ſcheidet ſich das Kupfer als Hydrat aus. Kohlenſ. Kupferoxyd iſt im wäſſerigen kohlenſauren Ammoniak in geringerer Menge und mit etwas blaſſerer Farbe auflöslich, als das Kupferoxyd im wäſſerigen Ammoniak. Nach Biſchoff (Schw. Journ. LXIV. S. 75) bildet das Kupferoxydhydrat, mit doppelt kohlenſaurem Ammoniak behandelt, 2 Doppelſalze, ein in Waſſer lösliches und ein unlösliches; beide ſind jedoch bei der Siedhitze des Waſſers zerſetzbar.

Mit den Glasflüſſen bildet das Kupferoxyd grüne oder blaue Verbindungen. Der Kupferſmaragd iſt eine Zuſammenſetzung von Kupferoxyd, Kieſelerde und Waſſer. Salpeter verpufft im Glühen mit dem Kupfer mäßig ſtark, dieſes in Oxyd verwandelnd. Durchs Digeriren des geglühten Rückſtands mit Alkohol wurde die Kupfertinktur des Demokritus erhalten. Von den meiſten Salzen wird das Kupfer auf naſſem Wege nur dann erſt angegriffen, wenn es zuvor durch Hülfe der Luft und des Waſſers oxydirt worden iſt. Die Auflöſungen von Kochſalz, Glauberſalz und ſchwefelſ. Kali können mit metalliſchem Kupfer gekocht werden, ohne daß ſie auf daſſelbe einwirken, hingegen wird das Kupfer ſich bald grün oxydiren, wenn ihre Laugen kalt damit in Berührung bleiben. Salmiak löſt auf dem naſſen Weg das Kupfer auf, es fällt aber nach einiger Zeit größtentheils aus dieſer Auflöſung als ein blaugrünes Pulver zu Boden. Das Braunſchweigergrün entſteht mittelſt der Einwirkung des Salmiaks auf alte Kupferbleche. Man befeuchtet nehmlich dieſelben ſo oft mit einer Salmiakauflöſung, bis ſich ein dicker grüner Überzug gebildet hat, der dann abgekratzt und getrocknet wird. Es beſteht aus baſiſchem Kupferchlorid mit Chlorammonium verbunden. Das ſogenannte Scheel'ſche Grün, deſſen ſchon oben beim Arſen S. 411 erwähnt wurde, iſt arſenigſaures Kupferoxyd, welches zum techniſchen Gebrauch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft auf die Weiſe bereitet wird, daß man eine heiß filtrirte Auflöſung von 2 Th. kohlenſ. Kali und $\frac{2}{3}$ Th. weißem Arſenik in 6 Th. Waſſer unter ſtetem Umrühren zu einer in einem kupfernen Keſſel befindlichen kochenden Auflöſung von 2 Th. Kupfervitriol in 12 Th. Waſſer ſetzt, den entſtehenden grünen Niederſchlag mit heißem W. ausſüßt und trocknet. Im feuchten Zuſtande löſt es ſich mit blauer Farbe in Salmiakwaſſer auf, dagegen Ammoniakflüſſigkeit damit eine farbloſe Auflöſung gibt. Eine andere grüne Farbe iſt das Schweinfurthergrün, welches nach Ehrmann am beſten bereitet wird durch Fällung einer conc. Löſung von eſſigſ. Kupferoxyd mit einer andern von arſeniger Säure zu gleichen Theilen und Kochen des olivengrünen Niederſchlags in derſelben Flüſſigkeit. Dieſes Grün beſteht aus Kupferoxyd, arſeniger Säure und Eſſigſäure. Kupfer und Cyan verbinden ſich mit einander in 2 Verhältniſſen zu Kupfercyanür und Kupfercyanid. Erſteres iſt ein weißer, käſiger, in Ammo-

niak ohne Färbung löslicher Präcipitat, der gebildet wird durch Zerſetzung eines Kupferoxydulſalzes mit Cyankalium oder durch Digeſtion des Kupfercyanids mit Salzſäure. Das Kupfercyanid erſcheint als ein gelbes Pulver, welches als ſolches niederfällt, wenn eine Kupferoxydſalzlöſung oder die Auflöſung des Kupferchlorids mit Blauſäure oder Cyankalium verſetzt wird. Das Kupfercyanid geht mit andern Cyanmetallen Verbindungen zu Doppelt Cyanmetallen ein. So entſteht Kupfercyankalium (Kaliumkupfercyanür) durch Schütteln des Kupferoxydhydrats oder Kupfercyans mit Cyankalium, das ſich aus der gelblichen Auflöſung in kleinen gelben Kryſtallen ausſcheidet. Aus den Kupferoxydſalzauflöſungen und dem Kupferchlorid fällt das Kaliumeiſencyanür (blauſ. Eiſenkali) Eiſencyanür-Kupfercyanid (Eiſencyankupfer) als ein voluminöſes blutrothes, nach dem Trocknen braunrothes Pulver. Daſſelbe läßt ſich nicht durch Austrocknen entwäſſern und gibt daher bei der Deſtillation Waſſer, kohlenſaures Ammoniak, Cyanammonium und Stickgas. Die rückſtändige Maſſe zeigt beim ſtärkeren Erhitzen ein ſchwaches Verglimmen und beſteht aus Kohlenſtoffeiſen und Kohlenſtoffkupfer. Das Salz wird durch Digeſtion mit Ammoniak grün und kryſtalliniſch; Waſſer ſtellt nach Entfernung des Ammoniaks die braunrothe Farbe wieder her. Cenedella (Pharm. Centr. B. 1834. S. 289) hat durch Glühen von Ochſenblut mit Kupfer, Kohle und kohlenſ. Kali ein in Prismen kryſtalliſirtes Salz erhalten, das ſich in ſofern dem Kaliumeiſencyanür analog verhält, als die empfindlichſten Reagentien auf Kupfer ſolches nicht in ſeiner Löſung anzuzeigen vermögend ſind, auch daſſelbe Niederſchläge gibt, die ſich mindeſtens zum Theil den durch Blutlaugenſ. zu erhaltenden analog verhalten, daher er es auch als Kaliumkupfercyanür bezeichnet. Das vor angeführte Kupfercyankalium gibt mit verſchiedenen Metalllöſungen andere Niederſchläge, als letzteres Salz, daher es dahin geſtellt ſeyn muß, ob beide identiſch ſind.

Kupfer und Kohle verbinden ſich mit einander; es ſcheint aber, daß das Kupfer im Maximo ſich nur mit 0,2 PC. Kohlenſtoff verbinden kann. Das Kupfer wird dadurch ſpröde, verliert an Feſtigkeit, läßt ſich aber durch Umſchmelzen bei Luftzutritt von der Kohle befreien; nur nimmt es bei zu langem Erhitzen leicht etwas Kupferoxydul auf, wodurch es ebenfalls Verminderung ſeiner Feſtigkeit erleidet. Alles Kupfer, welches Kohle aufgenommen hat, zeigt auf der erſtarrten Oberfläche ein eigenthümliches kryſtalliniſches Gefüge, welches man mit dem Namen des geſtrickten Gefüges bei den reguliniſchen Metallen zu bezeichnen pflegt. Dieſes geſtrickte Anſehen haben die Kupferkönige niemals, welche keine Kohle enthalten. Um den Kohlengehalt im Kupfer zu finden, zerſetzt man damit eine Auflöſung des Silberſalpeters, wo die Kohle bei dem ausgefällten Silber zurückbleibt. Wird letzteres dann in Salpeterſäure aufgelöſt, ſo geht zwar die Kohle auch in die Auflöſung über, und dieſe iſt völlig farblos und gibt durch Abdampfen ebenfalls ein farbloſes Silberſalz. Löſt man dieſes aber wieder in W. auf, ſo beſitzt jetzt dieſe Auflöſung eine braune Farbe, klärt ſich indeſſen nach einiger Zeit

und ſetzt die Kohle als ein ſchwarzbraunes Pulver ab. — Waſſerſtoffgas über weißglühendes, zerkleinertes Kupfer geleitet, nimmt Kupfer auf und verbrennt nun mit grüner Flamme unter Abſatz von Oxydul. Die Kupferoxyde werden durch Waſſerſtoffgas zu Metall reduzirt, welches im ſchwammigen Zuſtande erſcheint und ſich bei gewöhnlicher Temperat. an der Atmoſphäre nicht verändert. — Mit dem Phosphor verbindet ſich das Kupfer leicht und in mehreren Verhältniſſen. Sie ſind ſämmtlich metallglänzend, ſpröde und leichtflüſſiger, als Kupfer. Enthält die Verbindung weniger, als $\frac{1}{12}$ Phosphor, ſo iſt ſie roth, dem Stahl an Härte, Korn und Politurfähigkeit ähnlich, kann zu ſchneidenden Werkzeugen geſchliffen werden und iſt an der Luft unveränderlich. Bei größerem Gehalt an Phosphor zerfällt das Phosphorkupfer allmählig an der Luft zu phosphorſ. Kupferoxyd. — Schwefel und Kupfer vereinigen ſich in mehreren Verhältniſſen. Das einfache Schwefelkupfer findet ſich natürlich als Kupferglanz im Kupferkies und wird künſtlich erhalten durch Zuſammenſchmelzen von 64 Th. Kupfer mit 16 Th. Schwefel, wobei ſtarke Licht- und Wärmeentwicklung ſtatt findet. Dünne Kupferbleche verbrennen in einem Glaskolben, in welchem man Schwefel bis zur Dampfbildung erhitzt hat, mit lebhaftem Feuer zu Schwefelkupfer; daſſelbe bildet ſich ferner auch beim Glühen des Kupferoxyds mit Schwefel und, wenn Kupfervitriol im Kohlentiegel der Weißglühhitze ausgeſetzt wird. Das einfache Schwefelkupfer iſt ſchwärzlichbleigrau, metalliſch glänzend, kryſtalliſirt in Säulen, iſt leichtflüſſiger als Kupfer, verliert, in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, keinen Schwefel, wird aber, an der Luft erhitzt, zu ſchwefelſaurem und reinem Kupferoxyd. In erwärmter Salpeterſäure löſt es ſich unter Abſcheidung von Schwefel auf; in ſtarker Salzſäure dagegen unter Erzeugung von Schwefelwaſſerſtoffgas. Es iſt eine ſtarke Schwefelblaſe und war ehemals unter dem Namen gebranntes Kupfer (Aes ustum) officinell. (Ein von dieſem verſchiedenes, aber gleichfalls mit dem Namen gebranntes Kupfer bezeichnetes Präparat wurde auf die Weiſe dargeſtellt, daß man Kupferbleche ſchichtweiſe mit Kochſalz in einen Tiegel legte, dieſen mit einem andern bedeckte, die Fugen verklebte und den Tiegel dann einem 12ſtündigen anhaltenden Glühfeuer ausſetzte. Das Kupfer wird dadurch brüchig und erhält eine ſchwarzbraune Farbe). Doppeltes Schwefelkupfer kommt als Kupferindig in der Natur vor, und wird durch Fällung eines wäſſerigen Kupferoxydſalzes mit Schwefelwaſſerſtoffgas, oder durch Zuſammenſchmelzen von Kupfer mit 5fachem Schwefelkalium und Auswaſchen mit Waſſer erhalten. Das natürliche iſt ſchwarzblau, das künſtliche bildet feine, bläuliche, glänzende Kryſtalle oder iſt ein bräunlich ſchwarzer Niederſchlag, der bald ſchwarz, nach dem Trocknen grünlich wird und befeuchtetes Lakmuspapier dann röthet, iſt aber dabei geſchmacklos, weder in Waſſer, wäſſerigen Säuren, noch in Ätzlaugen oder hydrothionſauren Schwefelalkalimetallen auflöslich. Feucht der Luft ausgeſetzt verwandelt er ſich in ſchwefelſaures Kupferoxyd; auch wird er leicht durch Salpeterſäure zerſetzt. Concentrirte Salzſäure löſt ihn unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff auf, und bei abgehaltener Luft er-

hitzt, wird er unter Verluſt der Hälfte des Schwefels in einfaches Schwefelkupfer verwandelt. Höhere Schweflungsſtufen des Kupfers entſtehen durch Fällen der Kupferoxydſalzlöſung mit 3—4 oder 5fachem Schwefelkalium und erſcheinen als braune, in Waſſer unlösliche, beim Trocknen ſich ſchwärzende Niederſchläge.

Das Kupfer legirt ſich leicht und gern mit den meiſten Metallen und hat dieſer Eigenſchaft wegen den Namen Venus, **Meretrix metallorum** erhalten. Der Verbindung deſſelben mit Gold und Silber iſt ſchon bei dieſen Metallen gedacht worden. Mit dem Arſenik liefert das Kupfer durch Schmelzen das Arſenkupfer, Weißkupfer, eine ſpröde, weiße, zwölflöthigem Silber ähnliche, ſchön polirbare, an der Luft aber ſchwarz werdende Legirung. — Mit dem Zinn läßt ſich das Kupfer leicht zuſammenſchmelzen; es bilden ſich aber, wenn man das ſchmelzende Gemiſch nicht umrührt, leicht 2 Schichten von verſchiedenem Verhältniß der Beſtandtheile. Man belegt dieſe Zuſammenſetzung mit dem Namen Bronze. Sie hat gewöhnlich eine gelbliche Farbe, ein dichteres Gefüge, ein größeres ſp. Gew., iſt härter, ſchmelzbarer, klingender und nicht ſo leicht oxydirbar, als das Kupfer, aber um ſo ſpröder, je größer der Zinngehalt iſt. Nach den verſchiedenen Zwecken, zu welchen man dieſes Metallgemiſch beſtimmt, wird das Verhältniß ſeiner beiden Beſtandtheile auch verſchieden gewählt, und öfters bekommt es noch andere Zuſätze, z. B. Blei, Zink oder Arſen. Man unterſcheidet daher Kanonen- oder Stückgut, Glockengut, Spiegelmetall ꝛc. Im Glockengut iſt das Verhältniß des Zinns gegen das Kupfer vorwaltend, daher die rothe Farbe des Kupfers ganz darin verſchwunden iſt; ſeine Farbe iſt weißgrau, und es hat ein dichtes Korn, ſo daß es ſich ſchwer feilen läßt. Rauchende Salzſäure löſt aus dieſen Gemiſchen Zinn auf und hinterläßt eine Verbindung von viel Kupfer mit wenig Zinn. Auf der Eigenſchaft des Kupfers, mit dem Zinn bei einer weit niedrigern Temperatur, als zur Schmelzung des Kupfers erforderlich iſt, eine Vereinigung einzugehen, gründet ſich die Verzinnung der kupfernen Gefäße. Zur Verzinnung wird die innere Seite des Gefäßes ganz gereinigt und durch Scheuern mit feinem Sande metalliſch glänzend gemacht, mit conc. Salmiakauflöſung überſtrichen oder mit Harz überſtreut, und ſodann das Gefäß über Kohlen bis zur Temperatur des ſchmelzenden Zinns und darüber erhitzt. Nun wird geſchmolzenes Zinn mit einem groben Wiſchlappen auf dem Kupfer umhergerieben, bis dieſes von Zinn überall bedeckt iſt, worauf das überflüſſige Zinn abgeſtrichen und ausgegoſſen wird. Der Salmiak, wozu man nicht den ganz weißen, ſondern den durch Ruß geſchwärzten wählt, dient ſowohl zur Auflöſung des beim Erhitzen gebildeten Kupferoxyduls, als auch vermöge ſeines Rußgehalts zur Reduktion deſſelben, welchen letztern Zweck auch das zugeſetzte Harz erfüllt. Die Verzinnung läßt ſich auch auf naſſem Wege ausführen, wenn man 1 Th. Weinſtein, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochſalz in Waſſer auflöſt, mit etwas Zinnchlorür verſetzt, hierauf die zu verzinnenden, vorher gut geſcheuerten Gegenſtände mit einem Stück Zink in die Salzlöſung hineinlegt und dieſe gelinde erwärmt. Die Verzinnung hat zum Zweck, die

ſchädlichen Wirkungen des Kupfers auf Speiſen und Getränke zu verhüten, und obgleich nur eine außerordentlich geringe Menge Zinn an dem Kupfer haftet, ſo reicht doch die ganz dünne Schicht hin, die Einwirkung der in den Gefäßen befindlichen Subſtanzen auf das Kupfer aufzuheben. Iſt jedoch die Verzinnung ſchon an manchen Stellen der verzinnten Gefäße verſchwunden, ſo daß das Kupfer bloß liegt, dann löſen ſaure Flüſſigkeiten, wenn ſie lange in ſolchen Gefäßen behandelt werden, neben dem Zinn allerdings etwas, wiewohl nur äußerſt wenig Kupfer auf. Die Verzinnung geſchieht gewöhnlich mit einem bleihaltigen Zinn, weil ſie ſich mit einem dergleichen legirten Zinn leichter ausfähren läßt, als mit ganz reinem Zinn. Schon Prouſt (Gehlens neu. Journ. d. Ch. 1804. S. 146—170) hat gezeigt, daß der Bleigehalt des Zinns durchaus keinen nachtheiligen Einfluß auf die in dergleichen Gefäßen behandelten ſauren und andern Flüſſigkeiten ausüben kann; denn ſelbſt ſtarker Eſſig, längere Zeit in mit bleihaltigem Zinn verzinnten kupfernen Gefäßen gekocht, löſt zwar etwas Zinn auf, zeigt aber bei der ſorgfältigſten Unterſuchung keine Spur von aufgelöſtem Blei. Die Verzinnung wird wohl auch zuweilen mit einem mit Zink verſetzten Zinn unternommen; allein da das Zink zu den ſehr leicht auflöslichen Metallen gehört, ſo iſt eine dergleichen Verzinnung nicht zu empfehlen. Eine Verzinkung des Kupfers an die Stelle der Verzinnung zu ſetzen, wie ſchon öfters vorgeſchlagen worden iſt, läßt ſich gar nicht ausführen, da ſie ſelbſt dem geſchickteſten Arbeiter bei nur einigermaßen bedeutenden Gefäßen nicht ſo gelingen wird, daß alle Stellen bedeckt werden. Dann ſind ohnehin dergleichen Gefäße nicht tauglich, um ſaure Flüſſigkeiten darin behandeln zu können. Gegenwärtig bedient man ſich in Paris zur Verzinnung eines Gemenges aus 8 Theilen Zinn und 1 Theil Eiſen, welche Verzinnung ſehr haltbar iſt. Zink und Kupfer verbinden ſich durch Schmelzen ſehr wohl mit einander. Das Gemiſch iſt mehr oder weniger gelb, je nach dem Gehalt des Kupfers oder Zinks, iſt geſchmeidiger, leichter ſchmelzbar und oxydirt ſich an der Luft langſamer als Kupfer. Man unterſcheidet von dieſen Verbindungen das Meſſing, Tomback, Semilor oder Mannheimergold ꝛc., die in manchen Eigenſchaften unter einander abweichen. Sie laſſen ſich alle am ſchönſten durch unmittelbares Zuſammenſchmelzen von reinem Kupfer und reinem Zink bei abgehaltenem Luftzutritt darſtellen; gewöhnlich werden ſie aber durch Schmelzen eines Gemenges von verkleinertem Kupfer, Galmey und Kohlenpulver erhalten. Das Meſſing (Aurichalcum) wird im Großen auf den Meſſinghütten aus granulirtem Kupfer, das man ſchichtweiſe mit Galmey oder natürlichem Zinkoxyde und Kohlenpulver in große Tiegel legt und dann bei nach und nach vermehrtem Feuer ſchmilzt, bereitet. Das Zinkoxyd wird durch die Kohle metalliſirt, durchdringt das Kupfer und ändert es in Meſſing um. Ein Theil des Zinks verflüchtigt ſich während dieſer Operation, legt ſich an die kältern Orte in dem Schmelzofen an und iſt unter dem Namen Ofenbruch bekannt. Eine Kupfermünze, über ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohlenſtaub in einen Tiegel gebracht und mäßig geglüht, wird zu Meſſing ohne Verwiſchung des Gepräges. Auch beim

Fällen des in 20 Th. W. gelöſten Kupfervitriols durch Zink beſtehen die zuerſt niederfallenden ſchwarzen Flocken aus Kupferzink. Ein hartes Meſſing, vorzüglich geeignet zu gewiſſen Entzwecken, z. B. zu den Meſſerblättern, die in den Kattundruckereien zum Wegnehmen der überflüſſigen Farbe auf den Cylindern dienen, beſteht nach Berthier aus 80 Kupfer, 10½ Zink und 8 Zinn. Wird das Meſſing einem heftigen Feuer ausgeſetzt, ſo verflüchtigt ſich daraus das Zink und verbrennt. Die von Meſſing verfertigten Gefäße laſſen ſich ebenſo, wie die kupfernen Gefäße verzinnen. Läßt man Gefäße von Meſſing in einer wäſſerigen Kupfervitriolauflöſung kochen, ſo entſteht darauf ein Moiré, von bei weitem ſchönern Reflexen, als das gewöhnliche Moiré. Gleiche Theile Zink und Kupfer geben ein gelbes, in der Farbe dem Golde ähnliches Metallgemiſch, das Semilor auch Mannheimer Gold genannt worden iſt. Zu Tomback werden 7 Th. Kupfer, 5 Th. Meſſing und ⅛ Zinn genommen. Zu den Lyoner Treſſen wird dem Kupfer bloß auf der Oberfläche dadurch eine goldgelbe Farbe gegeben, daß man blanke Kupferſtangen in verſchloſſenen Gefäßen den Dämpfen des brennenden Zinks ausſetzt. Eine hochgelbe Goldfarbe erhalten die Meſſingwaaren dadurch, daß man ſie durch Scheidewaſſer zieht und ſie dann mehrere Tage in friſches W. legt, um alle Säure zu entfernen.

Es wurde ſchon bei Cupr. sulphuric. erwähnt, daß die Bäcker in Frankreich und Belgien ſich öfters dieſes Salzes bedienen, um die Gährung des Brodteigs zu befördern und das Brod feucht zu erhalten. Da nun aber nach den Verſuchen Sarzeaus das Mehl ſchon von Natur etwas Kupfer enthält, ſo bedient ſich derſelbe, um das zugeſetzte Kupferſalz zu entdecken, des Phosphorſalzes, womit er die Aſche des Brods vor dem Löthrohr behandelt. Dieſelbe läßt nehmlich bei dieſem Verfahren nie die geringſte Spur Kupfer erkennen, wenn bloß der natürliche Kupfergehalt darin vorhanden iſt, dagegen der zugeſetzte Antheil durch die röthliche Farbe der Probe erkannt werden kann, ſelbſt bei $\frac{1}{1500}$ Kupfervitriol zeigte die Probe noch einen ſchwach roſenfarbenen Schein.

Emplastra. Pflaſter.

Unter Pflaſter verſteht man zum äußerlichen Gebrauch beſtimmte Zuſammenſetzungen aus mancherlei Subſtanzen, die ſich in gelinder Wärme ſchon zwiſchen den Fingern erweichen und dann leicht auf Leder oder Leinwand zu einem dünnern oder dickern Überzug ausſtreichen laſſen und in dieſer Form nach Verſchiedenheit ihrer Miſchung und Bereitung mehr oder weniger feſt auf der Haut ankleben. Sie ſind gewöhnlich durch Kneten der fertigen Pflaſtermaſſe zwiſchen den Händen, die von Zeit zu Zeit mit Waſſer anzufeuchten ſind (Malaxiren), und durch Ausrollen derſelben auf einem glatten naßgemachten, bei einigen beſſer mit Öl beſtrichenen Blech, Brett oder Steine in cylindriſche Stangen oder Rollen von verſchiedener Länge und Dicke gebracht worden. Die Pflaſter werden in drei Hauptgattungen eingetheilt, und zwar:

1.) Bleipflaſter (Emplastra saturnina), die eine Auflöſung eines Bleioxyds in einem ausgepreßten Öl oder Fett ſind;

2.) Wachspflaſter, die ihre Conſiſtenz von Wachs, Harz, Talg und von andern ihnen beigemiſchten Materien haben.

3.) Gummiharzige Pflaſter, die bloß aus Gummiharzen zuſammengeſetzt ſind.

Ein gut bereitetes Pflaſter muß in der Kälte hart und trocken ſeyn, die Finger nicht beſchmutzen, ſich in gelinder Wärme leicht zuſammendrücken laſſen und die zu ſeiner Zuſammenſetzung kommenden Ingredienzien gleichförmig gemiſcht enthalten. Es muß ſich ferner mit einem Spatel bequem auf Leder und Leinwand gleichförmig ausſtreichen laſſen und nachher gut auf der Haut haften. Diejenigen Pflaſter, die eine etwas weichere Conſiſtenz als die gewöhnlichen Pflaſter beſitzen, werden auch wohl Cerat (Ceratum) genannt und in Kapſeln von Papier gegoſſen. Bei dieſen iſt zu beobachten, daß ſie dann erſt auszugießen ſind, wenn ſie ſchon etwas dickflüſſig geworden, weil ſonſt, da die beigeſetzten ſchweren Stoffe ſich in dem flüſſigern Pflaſter zu ſenken pflegen, ihre Miſchung ungleichförmig werden würde.

1.) Bleipflaſter (Emplastra saturnina).

Die Bleipflaſter ſind Verbindungen der Fettſäuren mit Bleioxyd. Die verſchiedenen Öl- und Fettarten verhalten ſich, wie neutrale Zuſammenſetzungen der Fettſäuren mit Ölſüß (Glycerin), und werden durch Salzbaſen zerlegt, indem ſich die Fettſäuren damit verbinden, wobei ſich das Ölſüß ausſcheidet (ſ. Sapo). Die Verbindungen der Fettſäuren mit dem Bleioxyd laſſen ſich auf mehrfache Weiſe darſtellen, nehmlich a.) durch angemeſſene Erhitzung der fetten Körper mit Bleioxyd unter Waſſerzuſatz, wobei Ölſüß ausgeſchieden wird; b.) durch einfache Auflöſung des Bleioxyds in den Fettſäuren; endlich c.) durch die Wirkung der doppelten Verwandtſchaft, nehmlich durch Zerſetzung der alkaliſchen Seifen (fettſauren Alkalien) mit einem auflöslichen Bleiſalz. In den Apotheken ſind 2 Arten von Bleipflaſter eingeführt worden.

a.) Das Bleiweißpflaſter (Emplastrum Cerussae, Empl. album coctum), welches bereitet wird, indem man 9 Theile reines Baumöl in einem geräumigen kupfernen Keſſel beinahe bis zum Sieden erhitzt, dann 16 Theile feingepulvertes reines Bleiweiß (Schieferweiß) unter beſtändigem Umrühren mit einem breiten weißbuchenen Spatel zuſetzt und dann das Gemenge, nachdem man etwas Waſſer zugegoſſen hat, unter ſtetem Rühren zum Sieden bringt. Während des Siedens muß von Zeit zu Zeit etwas Waſſer zugeſetzt und mit dem Rühren ununterbrochen fortgefahren werden, ſo daß immer das friſche Waſſer früher hinzu kommt, bevor das erſtere ganz verdunſtet iſt. Dabei iſt das Kochen nur mäßig zu unterhalten, da die Maſſe ſonſt leicht überſteigt und anbrennt. Wirft nun die kochende Maſſe große und zähe Blaſen, und zeigt eine kleine Probe derſelben, die man in kaltes Waſſer hat fallen laſſen, die Conſiſtenz des weichen Wachſes, ohne noch an den naſſen Fingern anzukleben, oder unaufgelöſtes Bleiweiß noch einge-

mengt zu enthalten, ſo nehme man den Keſſel vom Feuer, laſſe die Maſſe etwas erkalten und rolle ſie dann in längliche Stangen aus, oder nach dem Kunſtausdruck, man malaxire das Pflaſter. Die Bereitung des Bleiweißpflaſters erfordert übrigens große Aufmerkſamkeit und Vorſicht. Man kann zwar anfangs das Öl mit dem Bleiweiß, ohne ſogleich W. zuzuſetzen, erhitzen, wodurch allerdings die Einleitung des Pflaſterbildungsproceſſes befördert wird, allein die Erhitzung darf nicht zu weit getrieben, und das Hinzugeben von Waſſer nicht zu lange verzögert werden, ſonſt wird die Maſſe grau, da ohne Waſſerzuſatz die Auflöſung des Bleioxyds und die Pflaſtererzeugung nicht erfolgen kann. Wartet man mit dem Zugießen einer neuen Portion W. ſo lange, bis das vorhin zugeſetzte W. ganz verdunſtet, und nun die Maſſe zu heiß geworden iſt, ſo verwandelt ſich das jetzt hinzukommende Waſſer plötzlich in Dampf, wobei die Pflaſtermaſſe mit gewaltigem Krachen umhergeworfen wird, oder ſie ſteigt wenigſtens über den Keſſel und kann den Arbeiter beträchtlich beſchädigen. Iſt dagegen zu viel Waſſer in der Maſſe enthalten, dann wird die Arbeit über die Zeit aufgehalten und in die Länge gezogen. Es läßt ſich indeſſen ſchon an den aufſteigenden Dämpfen erkennen, ob noch W. vorhanden, oder daſſelbe ſchon verdunſtet iſt. Steigen die Dämpfe nehmlich wellenförmig oder gebogen auf, ſo iſt das Waſſer nicht ganz verdunſtet. Steigen ſie aber gerade in die Höhe, und verurſacht eine kleine herausgenommene Probe, die man auf eine glühende Kohle fallen läßt, kein Kniſtern mehr, ſondern brennt ſtill ab, dann muß erſt das Pflaſter durch Rühren abgekühlt werden, ehe man Waſſer zuſetzt. Es bleibt jedoch immer beſſer, lieber etwas zu viel, als zu wenig Waſſer zuzuſetzen. Zeiſe fand, daß eine Temperatur von 110° R. zur Bildung des Bleiweißpflaſters am geeignetſten iſt, und empfiehlt in den zum Rühren der Pflaſtermaſſe beſtimmten hölzernen Spatel ein Thermometer einzulaſſen. Iſt die Operation dem Ende nahe, und das Bleiweiß beinahe aufgelöſt, ſo bilden ſich in der kochenden Maſſe große Blaſen, und es zeigt ſich ein eigenthümlicher Pflaſtergeruch; die heiße Maſſe bildet nun beim Herunterfließen vom Spatel eine zuſammenhängende zähe Maſſe, und nicht einzelne Tropfen. Der Reſt des noch beim Pflaſter befindlichen Waſſers iſt vor dem Malaxiren durch gelindes Erhitzen zu entfernen. Sehr ſchnell und leicht geht nach Pfaff (Schw. Journ. XXIII. S. 119) die Pflaſterbildung vor ſich, wenn durch Ätzlauge aus Bleieſſig niedergeſchlagenes Bleioxydhydrat mit 2 Th. Baumöl erhitzt wird. Ein noch etwas Eſſigſäure enthaltendes Bleiweiß oder ein geringer Zuſatz von Bleizucker ſoll die Pflaſterbildung ebenfalls ſehr beſchleunigen. Man hatte früher noch allerlei Zuſätze, z. B. Zinkvitriol, Alaun ꝛc. empfohlen, die die Bildung des Pflaſters befördern ſollten, allein alle dergleichen Künſteleien taugen nichts und ſind unnöthig, wenn reines Bleiweiß genommen wurde. Eine ſehr empfehlungswerthe Vorſchrift hat Buchholz zur Bereitung dieſes Pflaſters gegeben, die mit einiger Abänderung in die preuß. Pharm. übergegangen iſt. Nach derſelben wird zuerſt 1 Pfund fein gepulverte Bleiglätte in 4½ Pf. Baumöl unter Zuſatz von Waſſer kochend aufgelöſt und die Auflöſung dann noch mit

7 Pfund gepulverten Bleiweiß zum Pflaſter gekocht. Weſtrumb kocht zur Darſtellung des Bleiweißpflaſters zuerſt 6 Pf. Bleiglätte einige Stunden mit 12 Pf. Weineſſig, ſetzt dann 18 Pf. reines Bleiweiß zu und erhitzt dieſe Maſſe nun mit 18 Pf. Olivenöl, bis die Bildung des Pflaſters erfolgt iſt.

Das Bleiweißpflaſter beſteht aus ölſaurem und talgſaurem Bleioxyd und enthält außer Ölſüß auch noch kohlenſaures und Bleioxydhydrat eingemengt. Auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft läßt ſich das Bleiweißpflaſter darſtellen, wenn man 1 Th. Natrum-Ölſeife in 5 Th. heißem Waſſer auflöſt und die filtrirte Auflöſung ſo lange mit Bleieſſig verſetzt, als noch ein Niederſchlag entſteht, oder die zuerſt ganz weiß erſcheinende Flüſſigkeit das Anſehen ſüßer Molken erhalten hat. Der Präcipitat muß dann gehörig gewaſchen und durch Schmelzen von ſeinem überſchüſſigen Waſſer befreit werden, denn geſchieht letzteres vor dem Ausmalaxiren des Pflaſters nicht, ſo bleibt nach Herberger (Rep. XXXIII. S. 495) in den Höhlungen deſſelben eine bedeutende Menge Waſſer zurück, das, ſpäter eine Zerſetzung erleidend, dem Pflaſter eine gelbe Farbe ertheilt. — Das Bleiweißpflaſter iſt eine weiße, glänzende, feſte, in der Kälte etwas brüchige, in der Wärme der Hand zähe und knetbare, in der Kochhitze des Waſſers klebrige, undurchſichtige Maſſe, welche geſchmacklos und unlöslich in Waſſer iſt, einen ſchwachen eigenthümlichen Geruch hat und in ätheriſchen Ölen und Fetten ſich mit Hülfe der Wärme auflöſt. Das nach der pr. Ph. bereitete Pflaſter löſte ſich in Petroleum nicht völlig auf, ſondern hinterließ 40—41 PC. kohlenſaures Bleioxyd, während ſich das reine ölſaure und fettſaure Bleioxyd vollſtändig darin auflöſte. Bei 163 R. wird es durch Verluſt ſeines Hydratwaſſers grau, bei Zuſatz von Waſſer aber wieder weiß, bei noch ſtärkerer Erhitzung wird es jedoch zerſetzt und zuletzt zu einem Bleikorn reduzirt. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelſäure werden ſeine Fettſäuren, indem ſich erſtere mit dem Bleioxyd verbindet, in Geſtalt eines klaren gelben Öls ausgetrieben, welches nach dem Erkalten dickflüſſig und ſchmierig erſcheint, zugleich werden auch noch die zurückgebliebenen Antheile von Kohlen- und Eſſigſäure daraus ausgeſchieden. Wenn das Pflaſter aus einem unreinen mit Kreide verfälſchten Bleiweiß bereitet worden, ſo iſt es weich und fettig anzufühlen, auch zeigt es ſich bröcklich und man bemerkt darin die Kreide als ein weißes Pulver, welches das damit geknetete Waſſer milchig macht. Iſt jedoch das Bleiweiß nicht gänzlich in dem Öl aufgelöſt, ſo wird das Waſſer beim Malaxiren ebenfalls weißlich getrübt. Ein durch zu ſtarkes Erhitzen braungewordenes Bleipflaſter kann ziemlich verbeſſert werden, wenn man auf 30 Pf. Pflaſter 3 Loth Vitriolöl zu 2 Pf. Waſſer gießt, es nun ¼ Stunde rührt und es dann wieder bis zum Verdampfen des Waſſers über gelindem Feuer hält.

b.) Das Silberglättpflaſter, Diachylonpflaſter, Bleipflaſter, **Emplastrum Lithargyri simplex, Emplastrum Diachylon simplex** wird auf gleiche Weiſe, wie das Bleiweißpflaſter, durch Kochen von 5 Theilen fein gepulverter Glätte und 9 Theilen Olivenöl mit Zuſatz von W.,

bis Pflaſterconſiſtenz erfolgt, bereitet. Guſſerow (Berl. Jahrb. 30. Bd.) ſtellte dieſes Pflaſter ſehr ſchnell auf die Art dar, daß er das feingepulverte Lithargyrum mit Waſſer zu einem Brei rieb, es damit auf Kohlenfeuer zum Sieden brachte, und davon zuerſt $\frac{2}{3}$ mit dem bis zum Dampfen (150°—160°) erhitzten Öl in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umrühren mengte, wobei die Maſſe ſtark ſchäumte und das Bleioxyd ſich bald auflöſte. Dann wurde die Maſſe bis auf 120 abgekühlt, und mit dem letzten Drittel des Breies vermiſcht; zuletzt kochte man das Pflaſter unter geringem Waſſerzuſatz bis zur Conſiſtenz. Das Schäumen der Maſſe beim Eintragen der Glätte iſt ohne Gefahr, nur muß man dieſelbe nicht in großen Portionen zuſetzen und beſtändig umrühren. Stellmann (Centr. Bl. 1834. S. 61) ſtellte das Pflaſter dadurch dar, daß er Waſſerdämpfe direct in das Gemeng aus Öl und Silberglätte leitete, wo er ein Pflaſter von ausgezeichneter Weiße erhielt. Siller in Petersburg (Ph. C. Bl. S. 735) mengte in einem koniſchen, mit verzinntem Eiſen gefütterten hölzernen Fäßchen 18 Pfund Baumöl mit 10 Pfund feingepulverter Silberglätte und leitete durch eine Röhre den heißen Waſſerdampf unmittelbar in die Miſchung. Durch unausgeſetztes Umrühren, ſo wie durch die Kraft der hineinſtrömenden Dämpfe wurde die Bleiglätte ſchwebend erhalten; die Miſchung kam bald in lebhaftes Kochen, ohne jedoch ſtark aufzuſchäumen, veränderte ſich nach und nach in Konſiſtenz und Farbe und ſtellte endlich nach 2 Stunden ein blendend weißes Pflaſter dar. Da bei völlig aufgelöſter Glätte daſſelbe etwas weich war, ſo wurde noch 1 Pf. Bleiglätte hinzugeſetzt, die ſich auch allmählig und vollſtändig auflöſte. Das Pflaſter war, wie zuvor, blendend weiß und hatte vollkommene Conſiſtenz. Während der ganzen Dauer der Arbeit zeigte das Gemiſch nie eine höhere Temperatur als 80° R. Dieſes Verfahren empfiehlt ſich dadurch, daß man dabei weder das Anbrennen, noch das Überſteigen der Maſſe zu befürchten hat und nicht des von Zeiſe vorgeſchlagenen Thermometer-Pflaſter-Spatels bedarf, auch ſteht das auf dieſe Weiſe bereitete Pflaſter dem über freiem Feuer gekochten an Weiße bedeutend vor. Es muß jedoch wegen ſeines ſchaumigen Verhaltens vor dem Ausmalaxiren in einem gewöhnlichen Keſſel über gelindem Feuer von ſeinem geringen Waſſergehalte befreit werden. Stresmann (Ph. Centr. B. 1836 S. 298) erhielt nun zwar nach dieſer Methode ein recht ſchönes Pflaſter, bemerkte aber dabei den Übelſtand, daß die Pflaſtermaſſe weit umhergeworfen wird, ſo daß der Arbeiter beim Umrühren und das Lokal verunreinigt wird, und daß dann auch das gewonnene Pflaſter eine ſolche Menge Waſſer enthält, welches ſich während der Arbeit condenſirt hat, daß man es erſt durch langes Abdampfen davon befreien muß. Dagegen fand derſelbe, daß die Pflaſterbildung auch im Waſſerbade vor ſich geht, denn als er die Miſchung zur Pflaſterbereitung mit Hinzufügung von 2 Unzen Waſſer auf 1 Pfund Öl in einer tiefen Porcellanſchale in den Dampfapparat ohne Spannung ſetzte, und ſie von Zeit zu Zeit umrührte, ſo hatte ſich nach einigen Stunden ein ſchönes Pflaſter von gehöriger Conſiſtenz erzeugt. In Ermanglung eines Dampfapparats würden ſich 2 ziemlich genau

aufeinander paſſende Keſſel, von denen der untere kochendes Waſſer, der obere die Pflaſtermiſchung enthielte, ſehr gut eignen. Das Bleipflaſter wird auch erhalten, wenn eine Natrumölſeife mit Bleizuckerauflöſung auf gleiche Art, wie bei Bereitung des Bleiweißpflaſters erwähnt wurde, niedergeſchlagen wird. Schwenke bemerkt hiebei, daß er nur mit ſalpeterſaurem Bleioxyd ein gutes Pflaſter erhalten habe. Die über dem Pflaſter-Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit, welche außer dem eſſigſauren Natrum auch etwas Bleiſalz enthält, kann zur Trockne verdunſtet, und das erhaltene Salz zur Darſtellung des concentrirten Eſſigs verwendet werden. Das Silberglättpflaſter beſteht gleich dem Bleiweißpflaſter aus öl- und talgſaurem Bleioxyd nebſt Ölſüß und eingemengtem Bleioxydhydrat, hat aber eine mehr neutrale Beſchaffenheit, als jenes. Es kommt daher auch in ſeinem Verhalten dem Bleiweißpflaſter ſehr nahe, beſitzt jedoch eine etwas minder weiße Farbe und leichtere Schmelzbarkeit. In Terpentinöl löſt es ſich faſt ganz auf, Äther nimmt nur einen Theil davon auf, welcher nach dem Verdunſten als eine durchſichtige, zähe und klebrige Maſſe — fettſaures Bleioxyd nebſt freier Ölſäure — zurückbleibt. Alkohol wirkt nur wenig darauf ein. Säuren zerlegen es, wie das Bleiweißpflaſter, die Fettſäuren in öliger Beſchaffenheit abſcheidend. Alkalien bilden mit dem Bleipflaſter, das Bleioxyd trennend, Seifen, und kohlenſaure Alkalien löſen es ebenfalls zu einer zitternden Gallerte auf.

Man hat auch als Surrogat für das Olivenöl zur Bereitung der Bleipflaſter ſowohl das Rüböl, als das Schweinefett vorgeſchlagen. Nach Dörffurth (d. Apothekerb. 2. B. S. 745) fällt ſowohl das mit ausgelegnem klaren Rüböl bereitete Bleiweißpflaſter, als das einfache Bleipflaſter beinahe ſo weiß aus, als mit Baumöl, nur erfordert das Kochen etwas längere Zeit damit. Ein mit Rüböl dargeſtelltes Pflaſter behält noch nach mehreren Jahren die anfängliche Geſchmeidigkeit, welche das mit Baumöl bereitete mit der Zeit verliert. Das Rüböl muß aber mehrere Jahre gelagert haben; denn das friſch gereinigte gibt nur ein übelriechendes Pflaſter von krümlicher Conſiſtenz. Bei Anwendung des Schweinefetts muß man auf 2 Th. Fett 1 Th. Glätte nehmen und übrigens eben ſo, wie beim Kochen des Bleioxyds mit Öl, verfahren. 16 Th. Schweinefett und 11 Th. Bleioxyd geben ein ſo hartes Pflaſter, daß es ſich bei gewöhnlicher Temperatur faſt pulvern läßt. Schmilzt man es aber mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ Baumöl zuſammen, dann erhält man ein ſehr gutes Pflaſter. Ein vorzüglich ſchönes Bleipflaſter wird erhalten, wenn man 9 Th. Gänſeſchmalz mit 5 Th. Glätte unter den bekannten Handgriffen kocht. Dieſes Pflaſter gibt dem mit Olivenöl gefertigten nichts nach, übertrifft es aber an Weiße.

Werden Schweinefett oder Baumöl mit Bleioxyd ohne Waſſerzuſatz bis zur Auflöſung des Oxyds erhitzt, ſo entſteht unter theilweiſer Zerſetzung des Fetts und unter Entwicklung von (neuerzeugtem) Waſſer, Kohlenwaſſerſtoffgas und anderer Produkte eine eigenthümliche Verbindung von dunkelbrauner Farbe, die eine mehr ſpröde, als zähe Conſiſtenz und muſcheligen Bruch

beſitzt, und die, mit einer beſtimmten Menge Fett zuſammengeſchmolzen, das Emplastrum fuscum seu nigrum, braunes oder ſchwarzes Pflaſter, das auch den Namen Nürnberger Pflaſter (Emplastrum Noricum) führt, darſtellt. Zur Darſtellung dieſes Pflaſters gibt Schweinsberg (Repert. XXXVIII. S. 68) folgende Vorſchrift: 8 Theile Schweinefett werden in einem Keſſel ſo weit erhitzt, bis beim Zuſatz einiger Waſſertropfen ein bedeutendes Geräuſch entſteht, dann nach Entfernung des Gefäßes vom Feuer unter beſtändigem Umrühren 5 Th. gepulverte Mennige zugeſetzt, wobei eine lebhafte Reaction und Entwicklung von Gasarten und Dämpfen erfolgt, auch die Mennige eine immer dunklere, zuletzt braune Farbe annimmt. Hat die Reaction wieder etwas nachgelaſſen, ſo wird die Miſchung nun unter beſtändigem Umrühren ſo lange erhitzt, bis die ſich entwickelnden Dämpfe ſich vermittelſt eines brennenden Papiers entzünden laſſen. Man entfernt jetzt das Gefäß vom Feuer, löſcht die angezündeten Dämpfe wieder aus, was indeſſen gewöhnlich bald von ſelbſt erfolgt, und überläßt die Pflaſtermaſſe, die nun eine chocoladebraune Farbe angenommen, der Ruhe. Nach hinlänglichem Erkalten wird die Pflaſtermaſſe aus der Pfanne herausgenommen, was, wenn jene gehörig kalt geworden, ohne weiteres Erwärmen geſchehen kann. Die ſo erhaltene Pflaſtermaſſe ſtellt nun das Corpus pro emplastro fusco dar und läßt ſich lange Zeit, ohne merkliche Veränderung zu erleiden, aufbewahren. Um nun das Empl. fuscum zu bereiten, zerläßt man 8 Theile obigen Pflaſterkörpers mit 1½ Th. gelben Wachs und 1½ Th. Schweinefett oder Baumöl und gießt das Pflaſter, nachdem es ein wenig abgeſetzt hat, in Papierkapſeln aus. Bei dem angegebenen Verhältniß beſitzt das Pflaſter die gewöhnlich verlangte Conſiſtenz; um es etwa weicher zu haben, wird bloß ein größerer Zuſatz von Fett erforderlich ſeyn. Es hält ſich lange Zeit unverändert, nimmt keinen ranzigen Geruch an und läßt durchaus nichts Kohlenartiges bemerken. Buchner (am angef. Ort S. 76) bemerkt nachträglich, daß die braune Farbe des Nürnb. Pflaſters nicht von eingemengtem Bleihyperoxyd (oder Kohle) abhängt, ſondern entweder von einem beſondern, in Alkohol von 36° B. unauflöslichen, in Äther leicht auflöslichen, nicht zu iſolirenden Farbeſtoff, oder, wenn dieß nicht der Fall (was bis jetzt nicht zu entſcheiden iſt), von einer braunen durch Oxydation der Fettſäuren mittelſt des Sauerſtoffs der Mennige entſtandenen (durch Schwefelwaſſerſtoff wieder zu Fettſäuren reducirbaren) eigenthümlichen oxydirten Fettſäure. Bei Behandlung des Pflaſters mit Äther blieb eine große Menge weißes ölſaures Bleioxyd und eine ſehr geringe Menge rothes Bleioxyd zurück, und die braune Subſtanz des Pflaſters löſte ſich im Äther völlig auf. Durch Verdunſten des Äthers ward wieder ein braunes Pflaſter erhalten, welches nach dem Schmelzen und Erkalten den unveränderten Bleipflaſtergeruch beſaß, in dünnen Schichten durchſichtig war und eine etwas weichere Pflaſterconſiſtenz hatte, als das gewöhnliche Empl. Noricum. In Alkohol von 36 war dieſes braune Pflaſter unauflöslich, wurde aber vom Äther leicht aufgelöſt; Schwefelwaſſerſtoffgas ſchlug aus dieſer Auflöſung Schwefelblei nieder, und das Gemenge,

mit Äther verdünnt und vom Schwefelblei abfiltrirt, gab ein farbloſes Filtrat, das nach dem Verdunſten eine klare, farbloſe, flüſſige, ſauer reagirende Ölſäure hinterließ, die von der aus einfachem Diachelpflaſter dargeſtellten Ölſäure durchaus nicht verſchieden war. Die Anwendung der Mennige zur Bereitung des Nürnb. Pflaſters verdient vor der Bleiglätte auf jeden Fall den Vorzug; denn nur diejenige Bleiglätte, die ein ziemlich röthliches Anſehen hat, wo ſie dann Goldglätte heißt und in dieſem Zuſtande nicht bloß gelbes, ſondern auch rothes Oxyd enthält, iſt zur Bereitung dieſes Pflaſters geſchickt. Die meiſten ältern Pharmacopöen haben einen weſentlichen Unterſchied gemacht zwiſchen Emplastrum oder Ungt. fuscum, und Empl. Noricum od. Norimbergense; das erſtere wurde mit Bleiglätte, das letztere mit Minium bereitet. Gewöhnlich wird dem Nürnb. Pflaſter noch etwas zuvor in Baumöl gelöſten Kamphers zugeſetzt. Erhält jedes Pfund Pflaſter noch einen Zuſatz von 3 Drachmen Alaun, ebenſoviel Weinſtein und Bernſtein, ſo hat man dann das ſogenannte Walter'ſche Univerſalpflaſter (Empl. universale).

2) Wachspflaſter (Emplastra cerata).

Die Bereitung dieſer Pflaſter geſchieht auf die Weiſe, daß man das Wachs, das Fett, Schmalz und die andern ſchmelzbaren Sachen, als Pech, Tannenharz, bei gelindem Feuer zuſammenſchmilzt, dann das Ganze durch ein reines leinenes Tuch oder durch über einen Seiher ausgebreitetes Werg gießt und es dann ſo lange rührt, bis es anfängt zu erſtarren. Diejenigen Ingredienzien, die am Feuer verfliegen, als Terpentin, werden zuletzt hinzugeſetzt, und gepulverte Subſtanzen erſt dann, wenn die Miſchung ſchon etwas erkaltet iſt. Kommt Kampher hinzu, ſo wird dieſer vorher in Alkohol aufgelöſt oder, damit befeuchtet, zu Pulver zerrieben, oder auch, wenn fettes Öl zu der Zuſammenſetzung des Pflaſters gehört, in dieſem aufgelöſt und ebenfalls dem beinahe erkalteten Pflaſter zugeſetzt, was auch mit den ätheriſchen Ölen geſchehen muß, wenn dieſe dem Pflaſter zugeſetzt werden ſollen. Beſtehen die Pulver aus ſolchen Subſtanzen, die zum Theil oder ganz in dem warmen Pflaſter ſchmelzen, ſo ſetzt man dieſe ſchon dann, wenn es eben durchgeſeiht worden, und noch ganz warm iſt, hinzu, um ſie deſto beſſer damit vermiſchen zu können. Die Harze und Gummiharze, als Ammoniakgummi, Galbanum, Bdellium ꝛc. müſſen niemals zugleich mitgeſchmolzen werden, ſondern man miſcht ſie zuletzt in Form eines Pulvers hinzu, oder, was noch beſſer iſt, man läßt ſie erſt in Terpentin über gelindem Feuer zergehen und vertheilt dieſe Auflöſung erſt dann unter die ganze Maſſe, wenn dieſe ſchon ziemlich erkaltet iſt. Bei Pflaſtern, welche mit Orlean gefärbt werden, ſetze man den mit Alkohol abgeriebenen Orlean zu dem Wachs oder Colophonium ꝛc. und laſſe den Alkohol erſt gehörig verdampfen, ehe man die Gummiharze als Galbanum, Myrrhe ꝛc. hinzufügt. Verſäumt man dieſes, ſo äußert der Spiritus ſeine auflöſende Kraft auf die Harze, und das ganze Pflaſter wird voll von Klümpchen. Bei Pflaſtern, die Schleime, Salze oder andere im Waſſer auflösliche Stoffe oder ſolche Pulver enthalten, die ſich durch

Waſſer leicht auswaſchen laſſen, darf das Malaxiren mit Waſſer zwiſchen den Händen nicht zu lange fortgeſetzt werden. Die Kräuterpflaſter, als Empl. Cicut., Meliloth., auch das Cantharidenpflaſter, werden, da ſie leicht ſchimmeln, beſſer mit etwas Olivenöl anſtatt mit Waſſer ausgerollt, dann, nachdem ſie völlig lufttrocken geworden, mit Mohnöl überzogen, darauf, nachdem der Ölüberzug binnen einigen Tagen feſtgetrocknet iſt, in Stücken zerſchnitten und aufgehoben. Die Papierkapſeln, in welche manche Cerate oder Pflaſter ausgegoſſen werden, vorher mit Öl zu tränken, iſt unnöthig; denn wenn man die Kapſeln mit dem erkalteten Pflaſter nur ganz wenig erwärmt, ſo läßt ſich das Papier ganz leicht losmachen. Zuletzt läßt man die ausgerollten Stangen einige Zeit an freier Luft liegen, damit das Waſſer abtrockne, und legt ſie dann zwiſchen Papier, oder wickelt ſie ein.

3.) Gummiharzige Pflaſter.

Die gummicht harzigen Gemiſche verdienen den Namen der Pflaſter eigentlich nicht, da ſie größtentheils aus Schleimharzen beſtehen, die ohne Hinzufügung von Wachs zur Dicke eines Pflaſters gebracht ſind. Es gehöret hieher das **Empl. foetid.**, welches aus **Gum. ammon.** und **As. foetid.**, die man über gelindem Feuer erweicht, dann mit geſchabter Seife und Baumöl vereinigt hat, beſteht. Das ſaure Ammoniakpflaſter entſteht durch die Vereinigung des Ammoniak-Gummi mit Eſſig oder Meerzwiebel-Eſſig. Man muß bei Verfertigung deſſelben concentrirten Eſſig nehmen, aber nur ſehr wenig, und die Miſchung bei ſehr gelindem Feuer veranſtalten, weil ſonſt das ätheriſche Öl des Harzes verfliegt.

Das ſogenannte engliſche Pflaſter iſt bloß mit Hauſenblaſenſchleim überzogener Taffent. Gewöhnlich wird daſſelbe auf die Weiſe bereitet, daß man 1 Unze Hauſenblaſe, die vorher zerklopft und in kleine Stücke zerſchnitten worden, nebſt $1\frac{1}{2}$ Quintl. Benzoes in einem Kolben mit 1 Pf. verdünnten Alkohol übergießt und 24 Stunden lang bei gelinder Wärme digerirt. Die Auflöſung muß dann filtrirt und, damit ſie flüſſig bleibt, in einen Keſſel mit warmem W. geſtellt werden. Es wird hierauf ſchwarzer dünner, aber dichter Taffent auf einen hölzernen Rahmen ausgeſpannt, und jene Auflöſung mit einem weichen breiten Pinſel dünn aufgetragen, und nachdem es trocken geworden, noch 3 bis 4mal wiederholt, bis die Oberfläche gleichſam den Glanz eines Spiegels hat. Nach der pr. Ph. ſollen 2 Unzen Hauſenblaſe in einer hinreichenden Menge Waſſers bis zu 18 Unzen Colatur eingekocht, und mit 12 Unzen dieſer heißen Auflöſung Taffent in einer Länge von 6 Fuß und einer Breite von 2 Fuß mit Hülfe eines Pinſels überzogen und dann getrocknet werden. Mit den rückſtändigen 6 Unzen der Auflöſung, die mit einer hinreichenden Menge gewöhnlichen Alkohols verdünnt worden, überziehe man den Taffent zum 2tenmal auf dieſelbe Weiſe. Endlich überſtreiche man noch die Rückſeite des Taffent mit Benzoetinktur in hinreichender Menge, zerſchneide den Taffent nach gehörigem Trocknen in kleine Tafeln und hebe dieſe an einem warmen Orte auf.

Die gebräuchlichſten Pflaſter ſind folgende: Emplastrum adhaesivum nach der pr. Pharm. aus 2 Pf. Bleipflaſter und 1 Pf. gekochtem Terpentin zuſammengeſchmolzen, welches aber, nach dieſer Vorſchrift bereitet, erſt durch längeres Liegen an der Luft beſſer klebt. Die ſchwediſche Ph. ſchreibt vor, 2 Pf. Baumöl mit 1 Pf. Bleiglätte und 4 Unzen Bleiweiß, wie gewöhnlich, zu Pflaſter zu kochen, dann demſelben 8 Unzen Wachs und 2 Unz. Terpentin zuzuſetzen. Dieſes Pflaſter klebt ſehr gut auf der Haut. — Emplastr. Ammoniaci von graubräunlicher Farbe, zähe und nach Ammoniakgummi und Mutterharz riechend. — Emplastr. aromaticum von ſtark gewürzhaftem Geruch. Es iſt in verſchloſſenen Büchſen aufzubewahren, am beſten jede Stange des Pflaſters beſonders in Wachspapier eingewickelt. — Emplastr. Cantharidum s. vesicatorium. Die bair. und preuß. Pharmac. ſchreiben dazu vor, 4 Theile gelbes Wachs zuerſt mit 1 Th. Olivenöl zuſammenzuſchmelzen, dann, wenn das geſchmolzene Gemeng etwas erkaltet iſt, 1 Th. Terpentin und allmählig 2 Th. gröblich gepulverte ſpaniſche Fliegen hinzuzuſetzen. Es iſt hiebei aber ſehr darauf zu achten, daß man das Cantharidenpulver erſt dann hinzuthue, wenn die Pflaſtermaſſe ſchon hinlänglich abgekühlt iſt; denn ſonſt äußert das Pflaſter nur geringe Wirkſamkeit. Wie auch ſchon oben erwähnt wurde, muß man ſich beim Ausrollen dieſes Pflaſters nicht des Waſſers, ſondern des Baumöls bedienen und dann die lufttrocken gewordenen Stücke mit etwas Mohnöl beſtreichen. Ein gutes Cantharidenpflaſter hat eine grünlichgraue Farbe und zeigt auf ſeiner Oberfläche, ſo wie im Bruche eine gehörige Menge grüner glänzender Theilchen von ſpaniſchen Fliegen. Es darf nicht alt und bröcklich ſeyn, ſondern muß ſich gut auf Leinwand ausſtreichen laſſen, auch den Geruch der Canthariden beſitzen. Wenn dieß Pflaſter mit Kampher verlangt wird, ſo darf man nur zu 4 Theilen der beinahe völlig erkalteten Pflaſtermaſſe $\frac{1}{48}$ vorher mit Alkohol abgeriebenem Kampher zuſetzen. Ein ſehr gutes Pflaſter, welches allen Anforderungen vollkommen genügt, gibt folgende von Dörffurth (d. Apothekerb. 2 Th. S. 739) herrührende Vorſchrift: 2 Theile gelbes Wachs, 1 Th. Harz, ½ Th. Talg und ½ Th. Terpentin werden zuſammengeſchmolzen, und der halb erkalteten Miſchung 1 Th. Cantharidenpulver zugeſetzt. Ein ebenfalls ſehr gutes Verfahren, ein wirkſames Blaſenpflaſter darzuſtellen, hat Bernhard (Rep. XXXV. S. 431) und Martius (daſ. XLVII. S. 171) beſchrieben. Des Letztern Vorſchrift iſt folgende: R. Cantharid. contus. ℥iv infund. Aq. ebull. ℥xx stent per 24 hor., cola, filtra et evapora leni igne ad syrupi consistentiam; adde Cerae flav. ℥jv Resin. pini ℥jj ol. olivar. Tereb. aa. ℥j Alcohol ʒjj M. exactissime. Das Wachs, Harz, Öl und Serpentin werden vorher geſchmolzen, durchgegoſſen und das halb erkaltete Cantharidenextract mit dem Alkohol zuſammengerieben; nach und nach ſetzt man die Pflaſtermaſſe zu und rührt bis zum Erkalten. Gruber hatte vorgeſchlagen, die geſtoßenen Canthariden mit Wachs und Öl auszuziehen, allein Martius erinnert dagegen mit Recht, daß auf dieſem Wege die Ausziehung nicht vollſtändig erfolgen kann, da die Canthariden von dem

Wachs nicht gehörig durchdrungen werden, wenn ſie ſich in einem Säckchen befinden, auch dabei in den Canthariden eine große Menge Wachs hängen bleibt. Die Ausziehung mit Waſſer iſt daher vorzuziehen. Das wäſſerige Canthaxidenextract ſelbſt iſt, auf Leinwand aufgeſtrichen, ein gutes Zugmittel, um ſchnell Blaſen zu ziehen. Durch Vereinigung mit Bleipflaſter aber wird ſeine Wirkung größtentheils aufgehoben. Ich bediente mich ſchon ſeit vielen Jahren eines kleinen Zuſatzes des mit Waſſer bereiteten Cantharidenextracts zum Blaſenpflaſter, und nie verſagte ein ſolches Pflaſter ſeine blaſenziehende Kraft.

Nach Robiquet's Unterſuchungen, dargeſtellt von Bachmann, (Schw. J. 10. S. 198) enthalten die Canthariden folgende Beſtandtheile: 1.) ein blaſenziehendes Princip; 2.) ein grünes concretes Öl; 3.) ein gelbes flüſſiges Öl; 4.) eine eigenthümliche ſchwarze Subſtanz, die nur in Waſſer und wäſſerigem Alkohol, aber nicht in Alkohol auflöslich iſt; 5.) eine gelbe Subſtanz, die in Waſſer und Alkohol gleich auflöslich iſt; 6.) Harnſäure; 7.) Eſſigſäure; 8.) phosphorſaure Talkerde; 9.) parenchymatöſes oder zelliges Gewebe. — Gmelin nennt das blaſenziehende Princip das Cantharidin, Cantharidencampher, welches Robiquet auf die Weiſe abgeſondert darſtellte, daß er die zerſtoßenen ſpaniſchen Fliegen mit deſtill. Waſſer bis zur Erſchöpfung des blaſenziehenden Principis auskochte (wozu nach meinen Verſuchen eine 6malige Auskochung erforderlich war), dann ſämmtliche Flüſſigkeit zur Extractdicke verdunſtete und das erhaltene Extract mit Alkohol behandelte, welcher daſſelbe in 2 verſchiedene Theile trennte, nehmlich in einen ſchwarzen, in Alkohol unlöslichen und in einen andern gelben, zähen, in Alkohol leicht löslichen Antheil. Der gelbe durch Alkohol extrahirte Stoff wurde hierauf mehrere Stunden in einer hermetiſch verſchloſſenen Flaſche mit Schwefeläther, der im Anfange keine Wirkung zu äußern ſchien, geſchüttelt, wobei jener Stoff ſich erweichte, und der Äther eine ſchwach gelbe Farbe annahm. Bei dem allmähligen Verdunſten des Äthers an der Luft ſchieden ſich kleine glimmerartige Plättchen ab, die mit Tröpfchen einer gelben Flüſſigkeit verunreinigt waren, von der ſie aber durch kalten Alkohol befreit werden konnten. Die auf Druckpapier getrockneten Blätter wurden in kochendem Alkohol aufgelöſt und fielen in kryſtalliniſcher Geſtalt daraus nieder. Dieſe Plättchen beſitzen die blaſenziehende Eigenſchaft im concentrirteſten Grade und müſſen als das eigentlich wirkſame Princip der Canthariden angeſehen werden, welches man Cantharidin genannt hat. Das kochende Waſſer nimmt demzufolge das Cantharidin in Gemeinſchaft der andern auflöslichen Stoffe aus den ſpaniſchen Fliegen auf; man muß aber, um es aus der wäſſerigen Abkochung darſtellen zu können, letztere ſoweit zum Extract abrauchen, daß nicht die dem Alkohol ſich beimiſchende Feuchtigkeit einen Antheil der ſchwarzen Materie mit auflöſe, und dann das alkoholiſche Extract mit Äther auf die angegebene Weiſe behandeln. Die anderen aus den Canthariden geſchiedenen Stoffe wirken nur blaſenziehend, in ſo ferne ſie etwas vom Cantharidin aufgelöſt enthalten. — Thierry (Repert. n. R. 2. B. S. 97) bediente ſich

einer einfachern Methode, das Cantharidin darzuſtellen, indem er daſſelbe mit Äther oder ätherhaltigem Alkohol, oder mit bloßem Alkohol aus den ſpaniſchen Fliegen auszog. Man läßt letztere mit der einen oder der andern dieſer Flüſſigkeiten einige Tage in Berührung und ſchüttet darauf das Ganze in den Verdrängungsapparat. Nachdem die Flüſſigkeit abgelaufen iſt, gießt man von neuem Flüſſigkeit auf das Pulver, und zwar ſo oft, bis der letzte Antheil nur wenig gefärbt abläuft. Bei Behandlung der Canthariden mit Äther wird nur wenig Öl mit ausgezogen, und es iſt alsdann leicht das Cantharidin davon zu ſcheiden. Der ätheriſche Auszug hat eine gelbe, nur leicht grünliche Farbe, obgleich das grünliche Öl in Äther ſehr leicht löslich iſt. Die ätheriſche alkoholiſche Tinktur iſt viel gefärbter, als die vorhergehende, und am dunkelſten iſt der mit Alkohol gemachte Auszug. Die mit einem dieſer Flüſſigkeit gemachten Auszüge miſcht man zuſammen und unterwirft ſie der Deſtillation, um den Äther oder Alkohol wieder zu gewinnen. Den Rückſtand in der Retorte läßt man ſo lange erkalten, bis das Cantharidin herauskryſtalliſirt iſt. Gewöhnlich ſchießt es aus concentrirten Auflöſungen in Schuppen an, aus verdünnten dagegen in Nadeln. Das noch unreine Cantharidin iſt nun nochmals in kochendem Alkohol aufzulöſen und mit thieriſcher Kohle zu entfärben. Robiquet (Jour. d. Pha. 1835. Mar. p. 113) bringt jetzt die Canthariden, anſtatt ſie vorher in Äther maceriren zu laſſen, unmittelbar auf den Trichter und gießt nur wenig Äther auf einmal auf, um das Durchlaufen recht langſam zu machen, trennt dann die zuerſt durchlaufenden Portionen, welche nur Öl enthalten, und behandelt nur die folgenden, immer weniger Öl enthaltenden, durch Deſtillation auf Cantharidin. Letzteres kryſtalliſirt beim Erkalten, aber mit Öl vermengt, namentlich das aus der Mutterlauge, was man ſich doch nicht entgehen laſſen darf, da die Ausbeute im Ganzen ſo nicht groß iſt. Die öligten Parthien ſind zwiſchen Löſchpapier auszupreſſen, wo dann eine einfache Auflöſung in ſiedendem Alkohol und Kryſtalliſation hinreicht, ganz weißes und reines Cantharidin zu erhalten, ohne der Knochenkohle zu bedürfen. Es gibt im Handel ſpaniſche Fliegen, aus denen es unmöglich iſt, Cantharidin zu ſcheiden, es ſcheint, daß man ſie, um ihr Gewicht zu vermehren, mit Öl vermiſcht, welches Öl die Kryſtalliſation des Cantharidins verhindert. — Das Cantharidin kryſtalliſirt in kleinen glimmerartigen Blättchen oder weißen Nadeln, iſt geruchlos, ſchmilzt bei 210°, ſublimirt in etwas höherer Temperatur unverändert, ſich an der obern Seite des Gefäßes wieder in der Geſtalt von glänzenden Nadeln anlegend, wirkt äußerſt reizend auf die thieriſche Haut; $\frac{1}{100}$ Gran damit in Berührung gebracht, erregt ſchon Blaſen, löſt ſich in fetten Ölen und Terpentinöl in der Wärme leicht auf, fällt aber beim Erkalten größtentheils in Kryſtallen wieder heraus; indeſſen bleibt immer noch ſo viel davon aufgelöſt, daß ein Öl der Art auf die Haut gelegt, binnen wenigen Stunden Blaſen zieht. Sein Dampf iſt höchſt gefährlich. In concentrirter Vitriol-, Salz- und Salpeterſäure löſt es ſich unverändert auf, Waſſer fällt aus dieſen Auflöſungen Cantharidin. Ätz- und kohlenſ. Kali löſt es auf, läßt es aber beim Zuſatz von Eſſigſ. fallen. Das

reine Cantharidin iſt in Waſſer unauflöslich, auch in kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in Äther. Durch längere Einwirkung der Wärme verlieren die ſpaniſchen Fliegen alles Cantharidin, und die Mittel zur Tödtung der Canthariden verdienen daher ſtete Berückſichtigung. Dieſelbe oder eine ähnliche ſcharfe Subſtanz enthalten viele andere Käferarten, wie die Maiwürmer, Cichorienkäfer, Siebenpunktkäfer ꝛc. Coldefy-Dorly (Repert. n. R. 3. B. S. 226) ſtellt mittelſt des mit Äther erhaltenen Cantharidenextracts ein ſehr wirkſames Blaſenpflaſter dar. 4 Unzen Cantharidenpulver werden mit eben ſo viel Eſſigäther (Schwefeläther iſt weniger zu dieſem Zweck zu empfehlen) befeuchtet, dieſer mit derſelben Quantität Äthers durch allmähligen Zuſatz verdrängt, und dann die letzten Antheile Äthers durch Waſſer ausgetrieben, ſo lange er noch gefärbt abfließt. Man deſtillirt, wenn es der Mühe werth iſt, von der erhaltenen Tinktur ⅞ des angewandten Äthers wieder ab, dampft den Rückſtand zur Extractconſiſtenz ab, ſetzt das flüſſige Extract zu einem geſchmolzenen Gemenge von 12 Unzen weißen Peches, 9 Unz. Harzes und 12 Unzen gelben Wachſes, rührt bis zur vollſtändigen Verflüchtigung des Äthers und formt dann das Pflaſter. Die Maſſe kann nach Maaßgabe der Jahreszeit modificirt werden. Ein Blaſentafft wird erhalten, wenn man einige Unzen Canthariden einigemal mit Waſſer auskocht, die Abkochung zur Conſiſtenz eines Extractes bringt, dieſes 2—3mal mit Alkohol auszieht, filtrirt, den Alkohol abdeſtillirt und den Rückſtand bis zur Saftdicke verdickt. Hierauf beſtreicht man den Taffent 2mal mit Hauſenblaſenlöſung und 5mal mit dem Extract, dann noch 3—4mal mit Hauſenblaſenlöſung. Um ein **Rubefaciens** zu bereiten, wird der Taffent nur 2 bis 3mal mit dem Extract beſtrichen; auch kann allenfalls auf jede Unze der angewandten Canthariden 2 Scrupel Euphorbiumpulver zu dem wäſſerigen Extracte geſetzt werden, worauf wie vorher, weiter zu verfahren iſt.

Das **Emplastr. Catharid. perpetuum s. resinosum** wird aus 6 Theilen Maſtixpulver, eben ſo viel Terpentin, 2 Th. gröblich geſtoßenen ſpaniſchen Fliegen und 1 Th. Euphorbiumharz zuſammengeſetzt, indem man zuerſt den Maſtix mit dem Terpentin bei gelindem Feuer zergehen läßt und hierauf die beiden letzten Subſtanzen zuſetzt. Es muß braun, bei einer Wärme von 14° R. noch ſtarr und brüchig und mit grünlich glänzenden Punkten gleichförmig verſehen ſeyn, nach ſpaniſchen Fliegen riechen und gut aufbewahrt werden. Eine andere Vorſchrift zu dieſem Pflaſter gibt die neueſte Ausgabe der preuß. Pharmacop. Nach dieſer ſollen 1 Unze gelbes Wachs, 3 Drach. burgundiſches Pech, 2 Drach. Hammeltalg und 2 Dr. Terpentin zuſammengeſchmolzen und der geſchmolzenen Maſſe während des Wiedererkaltens 1 Drachme ſpaniſch Fliegenpulver zugeſetzt werden. Da ſich das nach der erſten Vorſchrift bereitete Pflaſter nicht gut in Stangen ausrollen läßt, ſo gießt man es am beſten in Papierkapſeln aus.

Emplastr. Conii, Empl. Hyoscyami, Empl. Meliloti werden mit den gepulverten Kräutern bereitet, wovon beide erſtere eine grau- oder braungrüne, letzteres aber eine dunkelgrüne Farbe beſitzt. Das Schir-

lingspflaſter bekommt auch zuweilen einen Zuſatz von Ammoniakgummi und kann auch auf die Weiſe dargeſtellt werden, daß man zu 16 Unzen zerlaſſenem halb erkaltetem Harzcerat 8 Unzen Extr. Conii zuſetzt und dann mit einem Gemenge von 8 Unzen gepulvertem Schierling und eben ſo viel Ammoniakgummipulver in die genaueſte Vereinigung bringt. Um den Kräuterpflaſtern eine ſchöne ſchwarzgrüne Farbe zu geben, pflegt man zu jedem Pfunde einen Scrupel bis ½ Drach. recht fein zerriebenen Indigos zuzuſetzen.

Emplastrum Hydrargyri s. mercuriale. Die Bereitung dieſes Pflaſters wird verſchiedentlich angegeben. Nach der bair. Ph. ſollen 2½ Th. Schaafstalg und 5½ Th. Wachs zuſammengeſchmolzen, und die halb erkaltete Miſchung in ein irdenes, glaſirtes Geſchirr gebracht werden, in welchem man zuvor 3 Th. Queckſilber mit 1 Th. Terpentin vollkommen verrieben hat. Das Ganze muß fleißig bis zum gänzlichen Erkalten gerührt und dann in Stangen ausgerollt werden. Nach der preuß. Ph. werden 24 Unzen einfaches Bleipflaſter, 6 Unzen gelbes Wachs, 8 Unzen Queckſilber und 4 Unzen Terpentin auf die eben angegebene Weiſe in Verbindung gebracht.

Das Queckſilber befindet ſich in dieſem Pflaſter bloß im Zuſtande höchſt feiner Zertheilung; es muß daher auch auf das ſogenannte Tödten deſſelben die gehörige Sorgfalt verwendet werden, d. h. es muß ſo lange mit dem Terpentin gerieben werden, bis keine Metallkügelchen mehr zu erkennen ſind. Die geſchmolzene Pflaſtermiſchung darf man auch nur erſt hinzuſetzen, wenn ſie beinahe erkaltet iſt, ſo daß der mit dem Queckſilber verbundene Terpentin nicht ſchmilzt, in welchem Fall ſich ſonſt das Queckſilber wieder zu Kügelchen vereinigen würde. Das Queckſilberpflaſter beſitzt eine aſch- oder blaugraue Farbe und darf auch unter dem Vergrößerungsglaſe keine Metallkügelchen erkennen laſſen.

Zuweilen wird dem Queckſilber etwas Schwefel zugeſetzt, um das Tödten deſſelben zu beſchleunigen, oder Kienruß zugeſetzt, um Queckſilber zu ſparen; ein ſolches Pflaſter hat aber eine ſchwarze Farbe, und der Schwefel zeigt ſich beim Verbrennen auf Kohlen durch die entſtehende Schwefelflamme. Die aſchgraue Farbe des Pflaſters ändert ſich bei dem Älterwerden deſſelben und wird dunkler; wahrſcheinlich bildet ſich darin mit der Zeit etwas fettſaures Queckſilberoxydul. Eine aus öl- und talgſaurem Queckſilberoxyd beſtehende Queckſilberſeife bildet ſich nach Berthollet (Crell chem. Annalen 1786. S. 535), wenn man eine Seifenauflöſung mit einer Auflöſung des Queckſilberſublimats verſetzt. Die entſtandene Queckſilberſeife ſchwimmt jedoch in der Flüſſigkeit und ſetzt ſich nur langſam ab, ſchneller jedoch auf Zuſatz von Alkohol oder, wenn man ſtatt des Queckſilberſublimats ſalpeterſaure Queckſilberoxydlöſung mit Seifenlöſung präcipitirt. Das Gemenge iſt klebrig, trocknet ſchwer, löſt ſich ziemlich leicht in Öl, aber nur wenig in Alkohol auf, verändert nach und nach ſeine weiße Farbe in die ſchiefergraue, vornehmlich in der Sonne, und wird über dem Feuer leicht weich und flüſſig. In Rußland wird Sapo hydrargyricus durch Fällen einer wäſſerigen vene-

tianiſchen Seifenlöſung mit ſalpeterſ. Queckſilberoxydul und Auswaſchen und Auspreſſen des Niederſchlags bereitet.

Die Eiſenſeife, welche man durch Fällen einer aus 5 Th. Vitriol bereiteten wäſſerigen ſchwefelſauren Eiſenoxydullöſung mit einer 16 Th. Seife haltigen Löſung als eine grünlich weiße oder braune geſchmeidige Seife erhält und durch Vermiſchen mit Fett und Wachs zu Pflaſter formt, wird an manchen Orten als äußeres Arzneimittel angewendet.

Das Emplastr. Lythargyri compositum, Empl. Diachyl. compos. beſteht aus einfachem Bleipflaſter, gelbem Wachs, Ammoniakgummi, Mutterharz und Terpentin. Die Zuſammenſetzung deſſelben geſchieht ſo, daß man die Gummiharze mit dem Terpentin in einer beſondern Pfanne bei gelinder Wärme vereinigt, wo, wenn die Gummiharze rein waren, eine klare Auflöſung erfolgt, welche man in die übrige geſchmolzene und wieder etwas abgekühlte Pflaſtermaſſe einrührt. Bei unreinen Gummiharzen oder bei zu ſtarker Hitze, wo ſolche anbrennen, erhält dann die ganze Pflaſtermaſſe viele eingeſprengte Körner, und ſie muß dann durch Werg, das über einen erwärmten Durchſchlag ausgebreitet iſt, gegoſſen werden. Wird das Pflaſter, wie das früher der Fall war, von hochgelber Farbe verlangt, ſo kann ihm dieſe, wenn man hiezu den Safran nicht mißbrauchen will, mit Orlean gegeben werden, den man mit Alkohol auflöſt und dem Pflaſter früher zuſetzt, auch durch Erwärmen den Alkohol wieder daraus verflüchtigt, ehe die Gummiharze zuzufügen ſind. Nach Delondre kann, wenn keine gereinigten Gummiharze zu Gebote ſtehen, die Bereitung dieſes Pflaſters auch ſo geſchehen, daß man den Terpentin und die Gummiharze mit eben ſo viel Waſſer kochend behandelt, als die Menge beider beträgt, wodurch die Gummiharze in der Flüſſigkeit ſchwebend erhalten, und ein milchartiges Gemiſch erzeugt wird, welches, wenn Alles eine homogene Maſſe darſtellt, durchgeſeiht und der andern Pflaſtermaſſe zugegeben wird. Mit dieſer vereint und nur noch bis zum Verdunſten des beigemengten Waſſers gelinde gekocht, iſt das Reſultat ein gutes untadelhaftes Pflaſter. Meinen Erfahrungen zufolge läßt ſich zwar auf dieſe Weiſe ein homogen gemiſchtes Pflaſter darſtellen, fällt aber ſtets weicher aus, als das nach der gewöhnlichen Vorſchrift bereitete, daher dieſes Verfahren nicht beſonders zu empfehlen iſt.

Emplastr. Oxycroceum enthält gleich dem zuſammengeſetzten Diachylonpflaſter mehrere Harze und Gummiharze in ſeiner Miſchung und wurde früher ebenfalls mit Safran braungelb gefärbt. Da jedoch auf ohngefähr 2 Pfund Pflaſtermaſſe 2 Unzen gepulverter Safran kommen ſollen, wodurch das Pflaſter, welches faſt nur noch als Volksmittel verlangt wird, zu hoch im Preiße kommen würde, ſo kann der Safran recht gut durch Orlean erſetzt werden, von dem man ſo viel hinzuſetzt, als zur Färbung des Pflaſters erforderlich iſt.

Emplastrum Saponatum. Bei dieſem Pflaſter, welches aus einfachem Bleipflaſter, gelbem Wachs, gepulverter Seife und Kampher zuſammengeſetzt wird, muß man den Kampher und das Seifenpulver zuſammen mit ſo viel Baumöl anreiben, daß das Ganze eine Salbenconſiſtenz bekommt.

Dieſe miſche man zu dem geſchmolzenen Wachs und Bleipflaſter und rolle dann das Pflaſter möglichſt warm und nur mit wenig Waſſer aus, weil es ſonſt blättrig und ſchlüpfrig, auch das Ausrollen faſt unmöglich wird. Zuweilen erhält dieſes Pflaſter noch einen Zuſatz von rothem Bleioxyd, welches dann zugleich mit dem Kampher und der Seife zuzuſetzen iſt. Das **Emplastrum miraculosum** wurde dadurch erhalten, daß Bleiweiß und Silberglätte von jedem 1 Pfund, Baumöl 2½ Pfund, gut getrocknete venetianiſche Seife 3 Unzen nach den Regeln der Kunſt gekocht wurden, bis die Pflaſtermaſſe eine bräunliche Farbe annahm, der man nun noch Kampher zuſetzte. In dem älteren Brandenb. Dispenſat. vom Jahr 1781 führte letzteres Pflaſter auch den Namen **Emplastr. Saponatum Barbetti.**

Von den Ceraten ſind jetzt nur noch gebräuchlich: Das **Ceratum Aeruginis**, bei welchem eine zu große Hitze beſonders zu vermeiden iſt, weil das eſſigſaure Kupfer leicht zerſetzt wird; das **Ceratum s. Emplastr. Cetacei** — **Ceratum Cetacei rubrum** — **Ceratum Resinae burgundicae.** Dieſes letztere Cerat wird auch zuweilen noch als Baumwachs (**Cera arborea**) verlangt, wo man durch Zuſatz von etwas Kurkume die Farbe heller zu machen ſucht.

Extracta. Extracte.

Unter Extracten verſteht man im Allgemeinen die bis zur Conſiſtenz eines ſteifen Honigs abgedampften Pflanzenſäfte oder Auszüge aus ſolchen Arzneiſtoffen, deren wirſame Beſtandtheile im concentrirten und leicht auflösbaren Zuſtande aufbewahrt werden ſollen. Es kommt bei der Bereitung dieſer Heilmittel, vorausgeſetzt, daß die der Extractbereitung zu unterwerfenden Stoffe ſelbſt von der gehörigen Güte ſind, darauf an, daß 1.) die Ausziehung der Stoffe ſo geſchehe, daß die wirkſamen Beſtandtheile der letztern möglichſt unverändert in die Auflöſung übergehe und 2) daß die Verdunſtung der Auszüge auf eine ſolche Weiſe vorgenommen wird, daß die darin enthaltenen wirkſamen Beſtandtheile keine Veränderungen leiden oder mit verflüchtigt werden. Bei der großen Verſchiedenheit der Arzneiſtoffe, aus denen officinelle Extracte darzuſtellen ſind, iſt auch die Bereitungsart derſelben verſchiedenartig. Die Extracte werden jedoch faſt alle nur aus vegetabiliſchen Stoffen dargeſtellt und für dieſe iſt das allgemeine Auflöſungsmittel, das Waſſer, auch im Allgemeinen das paſſendſte Ausziehungsmittel. Verſchiedene Vegetabilien enthalten aber wirkſame Beſtandtheile, die entweder gar nicht oder nur ſehr wenig in Waſſer, dagegen ſehr leicht in Alkohol auflöslich ſind; in dieſen Fällen muß dann der Alkohol als Ausziehungsmittel angewendet werden. Das Auflöſungsmittel muß aber auch auf eine dem Zwecke entſprechende Weiſe auf den auszuziehenden Stoff einwirken. Das kalte Waſſer zieht aus vielen vorher gehörig verkleinerten vegetabiliſchen Subſtanzen das Wirkſame völlig aus, wenn es damit eine gewiſſe Zeit in Berührung gelaſſen wird; dagegen andere organiſche Produkte zu ihrer Ausziehung der Digeſtion, d. h. der Anwendung von gelinder Wärme, bedürfen, und noch andere die

Kochhitze verlangen, wenn ſie ihre Beſtandtheile an das Auflöſungsmittel abgeben ſollen. Das gewöhnlichſte Verfahren, die Extracte darzuſtellen, iſt dieſes, die gehörig verkleinerte Subſtanz ſo oft mit Waſſer auszukochen, bis alle auflöslichen Beſtandtheile ausgezogen ſind, und die erhaltene durch ruhiges Stehenlaſſen und Durchſeihen gehörig geklärte Abkochung zur Extractdicke behutſam zu verdampfen. Das Auskochen wird gewöhnlich in kupfernen Keſſeln oder dergleichen Deſtillirblaſen veranſtaltet, und ohnerachtet die meiſten Pharmacopöen und pharmaceutiſchen Lehrbücher die Anwendung dieſer Geſchirre höchlichſt verpönen, ſo ſind ſie doch bei Bereitung großer Quantitäten von Extracten durchaus nicht zu entbehren, und große zinnerne Kochpfannen können wegen der leichten Schmelzbarkeit des Zinns wohl nicht füglich die Stelle jener vertreten. Werden die kupfernen Geſchirre nur immer mit der größten Sorgfalt ſpiegelblank erhalten und vermeidet man die Flüſſigkeit darin erkalten zu laſſen, ſo iſt, wie ſchon in frühern Artikeln öfters erwähnt worden iſt, durchaus kein Nachtheil von der Anwendung kupferner Geſchirre zu befürchten. Es iſt ja auch allgemein bekannt, daß das Kochen des Zuckers, der Syrupe, der ſauren Confituren, der Pflanzenſäfte, der Bierwürze, des Moſtes ꝛc. in kupfernen Keſſeln geſchieht, ohne daß je nachtheilige Folgen daraus entſtehen, weil man beſtändig darauf ſieht, daß dergleichen Zubereitungen nicht darin erkalten oder nach der Bereitung darin bleiben, und daß die Keſſel immer blank gehalten werden. Rob. Redtel (phar. Erfahr. S. 26) berichtet, daß er in Frankreich in einem großen Waiſenhauſe geſehen, daß faſt alles Küchengeſchirr von reinem, unverzinnten Kupfer war, und dennoch war von den 300 Kindern kein einziges in Folge einer Kupfervergiftung unwohl. Jedes Stück des Geräths wurde aber auch ſpiegelglänzend erhalten. So großen Gefahren uns die Nichtbeobachtung dieſer Vorſichtsregel ausſetzen würde, und ſo nothwendig es daher iſt, auf die Befolgung derſelben ſtrenge zu halten, und immer eindringlich auf die Gefahren, welche durch Nachläßigkeit entſtehen können, aufmerkſam zu machen, ſo muß man doch zur Abwendung derſelben nicht Zwangsmittel gebrauchen, die auf ſolche Arbeiten nicht berechnet ſind, und ſie nicht Regeln unterwerfen, die ſich nicht ausführen laſſen, und die daher einen Geiſt der Schleichhandlungen herbeiführen, der jedem ernſtlichen Menſchen wehe thun muß. Das Kochen der Pflanzenſtoffe mit Waſſer wird beſſer in tiefen, als weiten Kochgeſchirren vorgenommen; denn in letztern erfolgt das Verdunſten zu ſchnell, ehe noch der Stoff extrahirt iſt, dann brennen auch die letztern, die im Decoct aufſchwellen, leicht an und endlich iſt ein größerer Verbrauch von Holz oder Kohlen erforderlich.

Was nun die zu extrahirenden Subſtanzen anbetrifft, ſo müſſen harte Hölzer geraſpelt, Wurzeln und Rinden zerſchnitten, Kräuter gehackt werden. Das zerkleinerte Ingredienz wird dann in einem Topf oder hölzernem Gefäß mit ſo viel Waſſer übergoſſen, als es einſaugt, und 12 bis 18 Stunden unter öfterm Umrühren macerirt. Hierauf bringt man in einem blank geſcheuerten Keſſel die 10—12fache Menge Waſſers von dem Gewicht des auszuziehenden Körpers zum Sieden, gibt das mit Waſſer angerührte Ingredienz

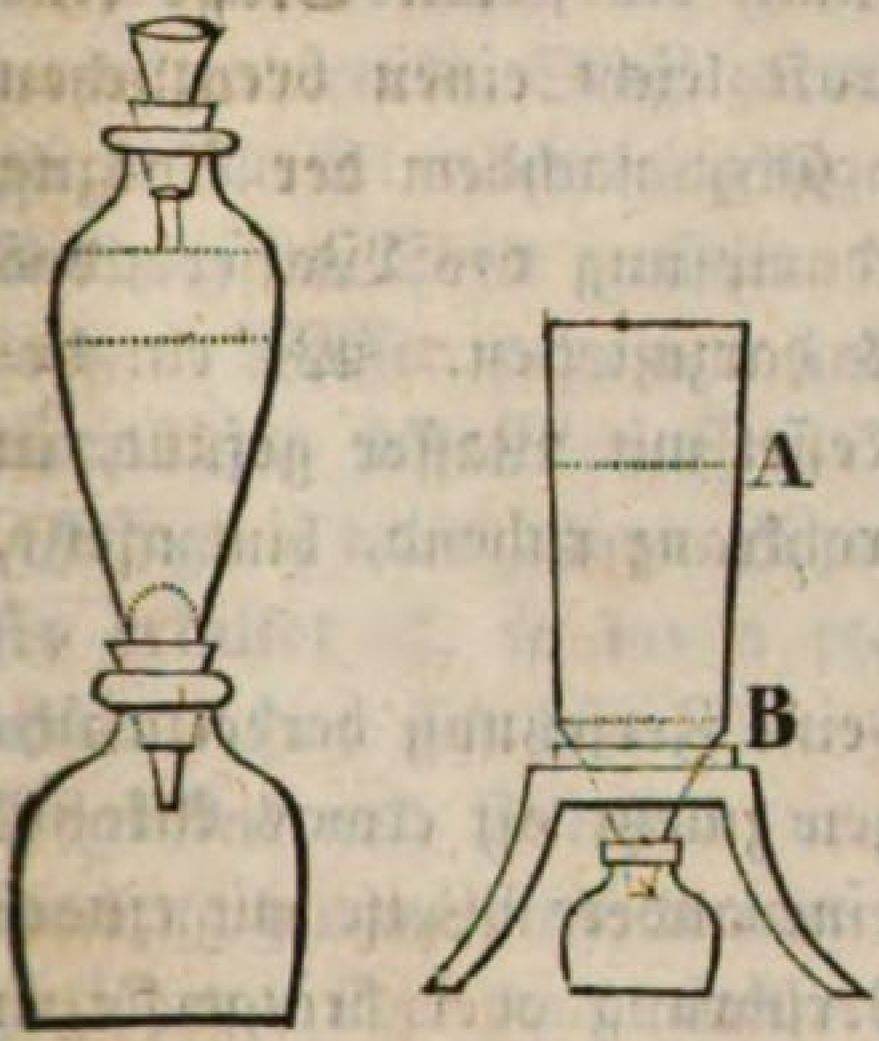
in den Keſſel und erhält nun das Ganze ½, 1, oder mehrere Stunden im gelinden Kochen. Der Inhalt des Keſſels wird nun in einen Korb oder in ein Sieb, welcher mittelſt ein paar Stäben über einem Faß ſteht, ausgegoſſen, auf den Korb ein Deckel und auf dieſen ein ſchwerer Stein gelegt, um die Flüſſigkeit möglichſt abzuſcheiden. Sind mehrere Abkochungen zur gänzlichen Ausziehung der Subſtanz erforderlich, ſo wird dann wieder eine Portion Waſſer in den Keſſel zum Sieden gebracht und auf dieſelbe Weiſe, wie angegeben, verfahren; zuletzt bringt man dann den ausgekochten Rückſtand unter die Preſſe. Bei ſehr harten Körpern z. B. dem Quajacholz, der Quaßia iſt ein 4—6maliges Auskochen erforderlich, bei weichern Wurzeln und Rinden genügt ein 2—3maliges Auskochen, und die Kräuter werden ſchon durch ein, höchſtens 2maliges Behandeln mit kochenden W., völlig ausgezogen.

Will man alle metallenen Gefäße beim Extrahiren der Pflanzenſtoffe vermeiden, dann kann man das Auskochen bloß mit Waſſerdampf bewerkſtelligen, wozu die von Trommsdorf (ſyſt. Handb. d. Ph. S. 735) vorgeſchlagene Einrichtung ſich durch Einfachheit und Wohlfeilheit vorzüglich empfiehlt. Dieſes Kochen mit Dampf beſteht der Hauptſache nach darin, daß die auszuziehende Subſtanz fein zertheilt und, mit Waſſer angefeuchtet, in ein Gefäß gethan und mit einer Röhre in Verbindung gebracht wird, die den Dampf des kochenden Waſſers in ſie hineinführt.

Bei ſehr vielen Vegetabilien kann das Kochen gänzlich unterlaſſen, und das Extrahiren derſelben bloß durch Aufgießen von heißem Waſſer bewerkſtelligt werden. Nach Gieſe (Scherers nordiſche Annal. I. S. 468) übergießt man die zerſchnittenen Vegetabilien nur mit ſo viel heißem Waſſer, als nöthig iſt, um einen dicken Brei zu machen, der 6—12 Stunden unter öfterm Umrühren ſtehen bleibt und dann gut ausgepreßt wird. Dieſes Verfahren gründet ſich darauf, daß ein Löſungsmittel in einer gewiſſen kleinern Portion eine größere Wirkſamkeit zeigt, als in großer Menge angewandt. Der eine Beſtandtheil des Pflanzenſtoffs kann nehmlich dem andern als Aneignungsmittel dienen, um ſeine Auflöſung in W. zu vermitteln; dieſe aneignende Verwandtſchaft iſt aber kräftiger, wenn jener Beſtandtheil in einer geringern Menge W. verbreitet iſt, als wenn er ſich in zu vielem Waſſer aufgelöſt befindet, daher kann eine geringere Menge Waſſer eine vollſtändigere Ausziehung bewirken, als eine größere. Sogar das kalte Waſſer, ſagt Runge in ſeinen phytochemiſchen Entdeckungen 1820, zieht das Wirkſame der Pflanzen völlig aus; man laſſe ſich nicht durch das Geſicht trügen, weil die kalten Ausziehungen nur ſchwach gefärbt ſind, ſie ſind aber gehaltvoll und ſtellen das Wirkſame der Pflanzen im ungetrübten Zuſtande flüſſig dar. Mit kaltem Waſſer bereitete Extracte ſind daher, nach Runge, ihres kräftigen Geruchs und Geſchmacks wegen den auf gewöhnlichen Wegen bereiteten weit vorzuziehen. Die Auflöſungskraft des Waſſers kann aber durch Druck, der durch eine Waſſer- oder Queckſilberſäule, oder auch durch die Luft ausgeübt wird, ſehr verſtärkt werden. Auf dem Druck einer hohen Waſſerſäule beruht die ſogenannte Real'ſche Preſſe. In dieſer Preſſe wird das Löſungs-

mittel durch den Druck der Waſſerſäule mit großer Kraft durch die auszuziehende Subſtanz durchgedrängt, und tröpfelt, mit den auflöslichen Theilen derſelben beladen, unten ab. Bei Subſtanzen, die aufquellen, miſcht man ausgekochtes und geſiebtes Sägmehl darunter; es gehören nicht nur ſolche in dieſe Categorie, welche Schleimtheile beſitzen, ſondern auch ſolche, die viel Eiweißſtoff enthalten. Auch ſchon dadurch laſſen ſich viele Vegetabilien ohne Anwendung einer dergleichen Preſſe vollſtändig extrahiren, wenn man ſie mit der Flüſſigkeit zu einem Brei anrührt, nach einiger Zeit in der gemeinen Preſſe auspreßt und dieß Verfahren wiederholt. Zur Darſtellung der pharmaceutiſchen Extracte wird jedoch in den meiſten Fällen das vorhin erwähnte Verfahren von Gieſe genügen, indem man mittelſt der gewöhnlichen Preſſe faſt eben ſo geſättigte Auszüge erhält, als wenn man ſich der Real'ſchen oder Romershauſen'ſchen Preſſen bedient. Hier verdient auch noch die von den Herrn Boullay V. u. S. (Journ. du pharm. 1833. Juin. p. 281 u. Aout. p. 393) empfohlene Methode des Verdrängens zur Ausziehung der Vegetabilien erwähnt zu werden. Die Real'ſche Preſſe bietet in ihrem Mechanismus eine Eigenthümlichkeit dar, welche auch bei viel einfachern Apparaten und kleinem Druck mit Vortheil angewandt werden kann. Dieſe Eigenthümlichkeit beruht in folgendem Umſtande: Wenn ein mit einer Flüſſigkeit geſättigtes Pulver (d. h. ein ſolches, das, in den Apparat gebracht, nichts von ſelbſt durch den untern Hahn abfließen läßt, aber auf jede Zufügung neuer Flüſſigkeit ſofort eine entſprechende Quantität von ſich gibt), das aber keinen Teig damit zu geben vermag, in einen Recipienten gebracht wird, ähnlich dem der Real'ſchen Preſſe, und man darauf eine Waſſerſäule wirken läßt, ſo verdrängt dieſe alle in dem Pulver enthaltene Flüſſigkeit, ohne ſich ſelbſt damit zu miſchen. Die Miſchung geſchieht nehmlich nur an der Berührungsoberfläche beider Flüſſigkeiten und läßt ſich vernachläßigen, ſo daß z. B. Alkohol aus ſolchem Pulver mit ungeſchwächter Stärke ausgetrieben wird, und W. ſelbſt abläuft, ohne mit dem Waſſer, welches den Druck bewirkt, ſich merklich zu miſchen. — Es leuchtet ein, daß während man mit gewöhnlichen Preſſen das Pulver nicht vollſtändig von Extractflüſſigkeit erſchöpfen kann, dieß vermöge obiger Eigenthümlichkeit ſehr leicht geſchehen kann, indem man die Flüſſigkeit durch Waſſer verdrängt; und da dieſe Eigenſchaft nicht an einen hohen Druck gebunden iſt, ſo kann man mit ganz einfachen Apparaten, z. B. einem nur loſe unten verſchloſſenen Trichter, in den man ein zu extrahirendes mit einer Fl. geſättigtes Pulver bringt, Nutzen davon ziehen. Dieſe Methode, ſo angewandt, daß man 10 Th. Waſſer durch 1 Chinapulver, in einem trichterförmigen Recipienten befindlich, im continuirlichen Fluſſe laufen läßt, zieht mehr extractive Theile aus, als man durch längere Maceration oder Kochen erhält, und faſt ganz ſo viel, als durch Maceration mit 40 Th. Waſſer, auf 2mal mit jedesmal 24ſtündiger Berührung erhalten wird. Dr. Meurer (Phar. Centr. B. 1835. S. 247) empfiehlt dieſes Verfahren zur Darſtellung der Extracte und bemerkt, daß, wenn die auszuziehenden Stoffe einigermaſſen feſt ſind, ſie vorher in ein gröbliches Pulver gebracht werden müſſen, daß es

aber bei ſehr ſchleimigen und leicht ſich auflockernden Stoffen (Kräutern) rathſamer iſt, ſie nur in Form feiner Species anzuwenden. Einige cylindriſch geformte Töpfe von ſogenanntem Steinzeug, unten mit einer Öffnung zur Anbringung eines Hahns und innen mit einem Vorſprung zur Auflage eines zinnernen Siebes (vielleicht auch nur von ſtarkem gut verzinntem Eiſenblech) verſehen, können den ganzen Apparat bilden. In einem ſpätern Aufſatz bemerken die Hrn. Boullay, daß fortgeſetzte Unterſuchungen es beſtättigt haben, daß die Verdrängungsmethode auf die meiſten Stoffe anwendbar ſey, vorausgeſetzt, daß man ſie mit den für jeden Stoff nöthigen Modificationen vornimmt. Wenn man bei dieſer Methode eine Flüſſigkeit durch eine andere verdrängen will, z. B. Alkohol durch W., ſo iſt die Vorſicht nöthig, vor Anwendung der zweiten Flüſſigkeit 1—2 Unzen einer der erſten ähnlichen einzuſchieben und dieſe nicht aufzuſammeln. Die Verf. haben die Abbildung eines Trichters gegeben, die hier beigefügt wird.



Die unten coniſch verengte Form des Trichters hat ihren großen Nutzen, indem nur durch dieſe Verlangſamung des Durchganges der Flüſſigkeit im untern Theile es möglich iſt, bei Verdrängung einer Flüſſigkeit durch eine andere mit derſelben miſchbare die zweite Flüſſigkeit vollkommen gleichförmig auf die Oberfläche der untern zu bringen; nur dann aber iſt es möglich, die erſte Flüſſigkeit in allen Theilen gleichförmig, ohne merkliche Vermiſchung mit der zweiten, zu verdrängen. Über und unter dem zu extrahirenden Pulver bei A und bei B ſind Siebe eingeſetzt. Dieſer Trichter kann von Glas, Zinn, Eiſenblech gemacht und übrigens, wie ſchon bekannt, durch einen jeden andern etwas verlängerten Trichter, ja ſogar durch die thönernen Formen der Zuckerraffinerien erſetzt werden. Die zweite Figur ſtellt eine für die Arbeit mit flüchtigen Subſtanzen beſtimmte Modification des Apparats dar. Der verlängerte, unten mit Baumwolle verſtopfte Trichter iſt oben zu einer Tubulatur zuſammengezogen, in der ein kleiner Trichter ſteckt. Das zu extrahirende Pulver iſt mit einer durchlöcherten Papierſcheibe bedeckt.

Das Abdampfen der erhaltenen Pflanzenauszüge geſchieht in möglichſt flachen Keſſeln oder Abdampfſchalen bei einer die Temperatur des kochenden Waſſers nicht überſteigenden Wärme, bis ſie eine dünne Syrupsconſiſtenz angenommen haben. Man pflegt zwar beim Abrauchen gemeinhin die geſammten vorher durch ein dichtes Tuch gegoſſenen Auszüge zu vermiſchen; es iſt aber zweckmäßiger, wenn zuerſt die letztern dünnern für ſich in die Enge gebracht werden, ehe man die erſtern geſättigtern zuſetzt, weil ſie dann nicht ſo lange der Einwirkung des Feuers ausgeſetzt bleiben dürfen. Die bis zu dem angegebenen Punkt abgedampften Auszüge ſind jetzt in einem ſteinernen Topf einer 24ſtündigen Ruhe zu überlaſſen, damit die harzigen und andern

unauflöslich gewordenen Theile ſich abſcheiden und am Boden anſammeln können. Zweckmäßig iſt es, wenn die Töpfe in verſchiedener Höhe mit Zapfen verſehen ſind, aus denen das Klare ablaufen kann; den trüben Reſt gießt man durch ein dichtes Tuch oder durch ein Filter von dünnem Löſchpapier. Sind dergleichen Töpfe nicht zur Hand, ſo gieße man die klare Flüſſigkeit durch gelinde Neigung des Topfes oben ab und laſſe das Übrige ſo oft durch ein dichtes Colatorium laufen, bis es ganz hell geworden iſt. Die ſämmtliche Flüſſigkeit wird nun bei ganz gelindem Feuer bis zur Extractdicke abgedampft, wobei fleißiges Umrühren, durch Vermehrung und Erneuerung der Berührungspunkte mit der Luft das Verdampfen ſehr befördert. Da jedoch bei der größten Aufmerkſamkeit bei dem Verdampfen über offenem Feuer bis zur Extractdicke nicht wohl eine Einwirkung eines zu hohen Wärmegrads vermieden werden kann und dadurch nicht nur flüchtige Stoffe, von denen ein großer Theil ſelbſt bei dem Siedpunkt des Waſſers den übrigen Beſtandtheilen beigemengt bleiben würde, verjagt, ſondern auch die fixern Stoffe eine Veränderung erleiden werden, wodurch das Extrakt leicht einen brenzlichen Geruch und Geſchmack bekommt, ſo iſt es beſſer, ſich, nachdem der Auszug Syrupsdicke angenommen hat, zur gänzlichen Verdampfung des Waſſerbades zu bedienen, um die Extracte vollkommen tadellos darzuſtellen. Wo ein beſonderes Waſſerbad fehlt, kann jeder kupferner Keſſel mit Waſſer gefüllt, in welchen man das Abdampfgeſchirr, auf einem Strohkranz ruhend, hineinſetzt, die Stelle deſſelben vertreten.

Um das Abdampfen zu beſchleunigen, ohne eine Zerſetzung herbeizuführen, ſetzt man den dampfenden wäſſerigen Auszügen zuletzt oft etwas Alkohol zu, oder bringt ſie auf großen Flächen oder auf eine andere Weiſe mit einem beſtändig unterhaltenen Luftſtrom in vielfältige Berührung oder bringt ſie in ein verſchloſſenes Abdampfgefäß (Deſtillirgefäß), welches mit einem luftleeren, mit einem Sicherheitsventile verſehenen Raum communicirt, wo man durch Abkühlung die Dämpfe ſchnell und beſtändig zu Waſſer comprimirt und dieſes von Zeit zu Zeit abfließen läßt, oder man benützt die hygroskopiſchen Eigenſchaften mehrerer Salze zu dieſem Zweck. (S. Hänle Beiträge zur Bereitung officineller Extracte. B. Rep. n. R. 2. B. S. 47 u. 52.)

Die **Pharmacopöea bavarica** unterſcheidet die Conſiſtenz der Extracte nach folgenden 4 Graden: 1ter Grad, Conſiſtenz eines dicken Syrups, **Mellagines**; 2ter Grad, gewöhnliche Extract-Conſiſtenz, oder die des ſteifen Honigs; 3ter Grad, Pillenconſiſtenz; 4ter Grad, zerreibliche Trockne. Extracte, welche man auf den 3ten oder 4ten Grad der Dichtigkeit bringen muß, ſtreiche man, wenn ſie auf den 2ten Grad gebracht worden ſind, wo nehmlich das noch warme Extract nicht mehr in Tropfen fließt, ſondern ſich entweder in Fäden ziehen, oder als grumige und breiartige Maſſe mit dem Spatel faſſen läßt, auf flache porcellanene Abrauchſchalen in eine Schicht, die nicht über 1 oder 2 Linien hoch ſeyn darf, auseinander und laſſe es bei gelinder Wärme weiter verdampfen. Das fertige Extract bringt man in vorher völlig ausgetrocknete Gefäße von Fayence oder Porcellan, verbindet

ſie nach völligem Erkalten und bewahrt ſie an einem zwar kalten, aber trockenen Ort auf.

Die ſogenannten **Mellagines** ſind Extracte von der Conſiſtenz eines dicklichen Syrups, die man aus friſchen Vegetabilien, z. B. Löwenzahn, Quecken ꝛc. auf die Weiſe bereitet, daß man die friſchen Pflanzentheile in einem ſteinernen Mörſer zerſtampft, auf jedes Pfund derſelben 2 Pf. Waſſer gießt, beides gelinde erwärmt, dann die Flüſſigkeit in Säcken auspreßt und den Rückſtand auf ähnliche Art nochmals mit Waſſer behandelt. Sämmtliche Flüſſigkeit wird durch Abſetzenlaſſen und nachheriges Coliren geklärt, hierauf bis zum Sieden erhitzt, wo ſich eiweißartige Flocken abſcheiden, aufs neue colirt und nun bei gelinder Hitze zur Dicke eines friſchen Honigs gebracht. Dieſe Extracte ſind dem Verderben ſehr unterworfen und können daher nur in kleinen Quantitäten im Frühjahr und Herbſt bereitet werden.

Eine gewiſſe Anzahl Extracte werden mittelſt Ausziehung der Pflanzenſtoffe mit verdünntem Alkohol dargeſtellt. Nach der pr. Pharmac. wird der zu extrahirende Stoff zuerſt mit der 5fachen Menge rectificirten Weingeiſts 36 bis 48 Stunden lang digerirt, dann das Ganze ausgepreßt und der filtrirte Auszug bei Seite geſtellt. Auf den Rückſtand wird jetzt die 10fache Menge heißes Waſſer gegoſſen und ebenfalls 1 oder 2 Tage damit unter öfterem Umrühren ſtehen gelaſſen. Nach dem Auspreſſen bringe man die wäſſerige Flüſſigkeit bei mäßiger Hitze bis auf den 3ten Theil zurück und ſetze ihr, wenn ſie erkaltet iſt, ſo lange rectifizirten Weingeiſt hinzu, als ſie davon getrübt wird. Hat ſich das trübe Gemenge nach einiger Zeit geklärt, ſo iſt es durch Abgießen und Filtriren von dem Bodenſatz zu befreien, dann der geiſtige Auszug hinzuzumiſchen und durch gelinde Deſtillation der Alkohol davon abzuziehen. Der nach Entfernung des Alkohols bleibende Rückſtand iſt darauf zur Extractdicke zu bringen.

Dieſe Extracte enthalten nur die im verdünnten Alkohol auflöslichen Stoffe; zur Digeſtion der manchmal etwas großen Quantitäten des Pflanzenſtoffs ſind am meiſten lange zinnerne Cylinder zu empfehlen, die genau in die Deſtillirblaſe paſſen, in welcher ſie dann durch Waſſerdämpfe erwärmt werden. Dieſe Cylinder ſind ſo einzurichten, daß man den Helm darauf aufſetzen und ſo nachher von dem ſpirituöſen Auszug den Alkohol aus dem Waſſerbade abdeſtilliren kann. Die zinnernen Cylinder ſind wohl auch durch blecherne oder vielleicht noch beſſer durch kupferne ſtark verzinnte zu erſetzen.

Eingedickte Pflanzenſäfte (**Succi inspissati**) heißen die aus friſch gepreßten Kräuterſäften bereiteten Extracte. Die Pflanzen müſſen hiezu zu rechter Zeit, wenn ſie am wirkſamſten ſind, und bei trocknem Wetter geſammelt, ſo wie vom Staub und den welken Blättern gereinigt werden. Man zerſtampft ſie dann ſogleich in einem ſteinernen Mörſer unter Beſprengung von wenigem Waſſer, ſchüttet die teigartige Maſſe in einen leinenen Beutel und preßt den Saft vermittelſt einer zinnernen Preſſe aus. Dieſer Saft wird dann ſofort (oder nachdem er eine Stunde ruhig geſtanden hat) kalt colirt und entweder über mit Aſche gedämpftem ſehr gelindem Kohlenfeuer oder beſ-

ſer im Waſſerbade unter ſtetem Umrühren, damit keine Scheidung der im Saft befindlichen Stoffe erfolgt, zur Extractdicke verdampft. Kleine Mengen können ſehr zweckmäßig, auf flachen Tellern 1—2‴ hoch ausgebreitet, in der Sonnenwärme getrocknet werden. Die Dickſäfte müſſen Pillenmaſſe-Conſiſtenz haben, weil ſie ſonſt bei ihrem Gehalt an Eiweißſtoff leicht verderben. Faſt alle derartige officinelle Extracte ſind aus narkotiſchen Pflanzen und ſollen nach der bair. Pharmac. ſo weit ausgetrocknet werden, daß ſie ſich pulvern laſſen. Du Menil (Arch. d. Pharm. I. 2. p. 219) trocknet die narkotiſchen Extracte bald völlig auf die Weiſe aus, daß er ſie zuerſt im Waſſerbade ſo weit abdampft, daß ſie ſich, wie Pflaſter, ausrollen laſſen, die dünnen Stangen in fußlange Stücke ſchneidet, eines davon auf den Boden eines flachen, über Waſſerdampf erhitzten zinnernen Keſſels legt, dann die übrigen um dieſes herumlegt, bis alle Wände des Gefäßes bedeckt ſind, und nun die Hitze weiter darauf wirken läßt. Wenn ſich nach einigen Stunden die obere Hälfte der Stangen mit einer Rinde überzogen hat, während die untere noch feucht iſt, wendet man die Stangen und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die ganze Oberfläche und ein guter Theil des Kerns eine gewiſſe Härte erlangt hat, was durch Einſtechen einer Gabel ſehr befördert werden kann, und drückt ſie endlich mittelſt der gewöhnlichen Preſſe zwiſchen Wachspapier zu Bändern, welche im Trockenofen bald den zum Pulveriſiren nöthigen Grad der Trockenheit erlangen. Will man die Stangen in Scheiben ſchneiden und dann trocknen, ſo muß man ſie vorher einige Tage im Keſſel laſſen. Harbord (Brand. Arch. XXXIX. S. 264) bringt das gewogene Extract in wachspapierne Kapſeln, bedeckt dieſe mit darüber paſſenden Papierkapſeln, befeſtigt dieſe durch einen Kreuzband auf Kapſeln von Weißblech und ſetzt nun dieſe Vorrichtung einer Temp. von 29—30° R. ſo lange aus, bis das Extract ſich völlig pulvern läßt. Dann wird daſſelbe zerſtoßen, und ſogleich in erwärmte Gläſer mit engen Hälſen gegeben, die ſogleich verſtopft und verſiegelt werden. Das Gewicht der feuchten Extracte zu den trocknen verhält ſich nach ihm, wie 17:10.

Da die Rückſtände der ausgepreßten Kräuter immer noch wirkſame Stoffe enthalten, ſo iſt es zweckmäßig, ſie noch mit 1 Th. ſiedenden Waſſers einige Stunden zu digeriren, dann auszupreſſen und die Flüſſigkeit dem zu verdampfenden ausgepreßten Pflanzenſaft zuzuſetzen. Die auf vorbeſchriebene Weiſe dargeſtellten narkotiſchen Extrakte enthalten ziemlich viel Eiweißſtoff, der als ſtickſtoffhaltiges Ferment mit dem Satzmehl eine Selbſtentmiſchung bewirkt, Schimmel erzeugt und beſonders bei Bilſenkrautextract Ammoniakbildung befördert, deſſen Entſtehung zugleich Zerſtörung des Alkaloids zur Folge hat. Die pr. Pharmac. ſchreibt daher vor, den aus friſchen Pflanzen gepreßten Saft bis zum Kochen zu erhitzen, ihn von den ausgeſchiedenen Stoffen durch Coliren abzuſondern und im Waſſerbade zur Honigdicke abzudampfen, auf die ausgeſchiedenen Stoffe mit dem rückſtändigen Kraut aber ſo viel Alkohol zu gießen, daß er das Doppelte ſowohl von den ausgeſchiedenen Stoffen, als von dem ausgepreßten Kraute betrage. Das Ganze wird 24 Stun-

den hindurch in einem verſchloſſenen Gefäße digerirt und nach der Digeſtion ausgepreßt. Die ausgepreßte und colirte Flüſſigkeit unterwerfe man der Deſtillation bis zur Hälfte, und nachdem der concentrirte Saft des Krauts hinzugeſetzt worden, bringe man das Ganze bis zur Pillenmaſſeconſiſtenz. Durch das Erhitzen des ausgepreßten Saftes wird der darin aufgelöſte Eiweißſtoff zum Gerinnen gebracht; damit aber die durch den Eiweißſtoff eingehüllten wirkſamen Beſtandtheile nicht verloren gehen, iſt das Ausziehen der geronnenen Theile zugleich mit dem ausgepreßten Kraute mit Alkohol vorgeſchrieben worden. Früher befolgte man auch wohl das Verfahren, den ausgepreßten Saft einigemal aufkochen zu laſſen, dann durchzuſeihen, bis zur Extractdicke zu verdampfen und dem ſo weit verdunſteten Saft jetzt die durch das Kochen ausgeſchiedenen Stoffe wieder zuzuſetzen und durchs Agitiren innigſt damit zu verbinden. Da bei Befolgung der Vorſchrift der pr. Pharm. das ausgepreßte naſſe Kraut das Waſſer ſo ſtark gebunden hält, daß der Alkohol in die vegetabiliſche Textur und Faſer nur ſehr ſchwer und unvollſtändig eindringen kann, ſo ſucht Aſtfalck (Ph. Centr. B. 1832 S. 874) dieſen Übelſtand dadurch zu heben, daß er den ausgepreßten Kräuterkuchen zerſtückt und das Kraut ſo lange auf umgekehrte Siebe in die Luft legt, bis es lufttrocken geworden, während er jene Chlorophyllmaſſe in die dazu erforderliche Menge Alkohol verſchließt, damit ſie, der Luft ausgeſetzt, keine Veränderung erleidet und dann das getrocknete Kraut hinzuthut. Wittſtock und Döhl fanden an dieſer Methode jedoch keine Vorzüge vor jener der pr. Pharmac. und bemerkten, daß das gut ausgepreßte Kraut des Hyosciamus geraume Zeit erforderte, ehe es lufttrocken wurde; auch ward es bis dahin ſo ſtark von Fliegen heimgeſucht, daß es ſchwer hielt, es davor zu ſchützen. Hübſchmann (Ph. C. B. 1834 S. 659) fand aber das Verfahren Aſtfalcks zweckmäßig, indem es bedeutend weniger Alkohol zur Erzielung ſchöner Extracte erfordere, glaubt aber, daß das Erſchöpfen des feuchten Krauts durch Alkohol auf dem Wege der Verdrängungsmethode die befriedigendſten Reſultate vorausſetzen läßt, beſonders bei Hyosciamus, welcher ſich zum Trocknen nach der Preſſung nicht eignet.

Die Pharmacop. verlangen, daß die narkotiſchen Kräuter nur von den wildwachſenden, nicht von den cultivirten Pflanzen genommen werden. In den Gegenden, wo jedoch die Pflanze nicht wild wächſt, kann das Extract derſelben auch aus dem gut getrockneten Kraut mittelſt Alkohol und nachherige Behandlung des Rückſtands mit Waſſer nach der oben beſchriebenen Methode von vorzüglich guter Beſchaffenheit dargeſtellt werden. Dr. Hofmann in Suhl (Br. Arch. St. 10) beobachtete jedoch von in Gärten cultivirten Hyosc. alb. und Datura metel die nemlichen narkotiſchen Wirkungen, wie von den wildwachſenden. Von letzterer Pflanze rieb er 2 Blätter mit 2 Eßlöffeln voll Waſſer und 1 Theelöffel voll Alkohol, preßte den Saft aus und gab davon 12 Tropfen innerlich. Es erfolgten ſehr bald narkotiſche Wirkungen, die ſo ſtark wurden, daß ſaurer Rheinwein als Gegenmittel gereicht werden mußte.

Bei der Frage, welche Methode zur Bereitung der Extracte den Vorzug verdienen, kommt es zuvörderſt darauf an, ob unter Extract bloß der Auszug des wirkſamſten Theils der Pflanzen zu verſtehen ſey, oder ob man unter Extract, wie gewöhnlich geſchieht, den Auszug aller wirkſamen Theile des Pflanzenſtoffs begriffen haben will. Iſt erſteres der Fall, ſo iſt die Regel zu befolgen, die chemiſche Conſtitution der zu extrahirenden Körper genau zu erforſchen, die wirkſamen Beſtandtheile von den minder wirkſamen oder unwirkſamen zu trennen, und das Verhalten derſelben gegen todte und lebende Reagentien, um über ihre chemiſchen und mediziniſchen Werthe Aufſchluß zu erhalten, genau zu prüfen. Wenn aber die Wirkung in dem Conflicte aller Beſtandtheile und ein wäſſeriges Extract ein Surrogat der lebenden Pflanze iſt, das die Wirkung derſelben um ſo mehr beſitzt, als es in ſeinen Beſtandtheilen, die Faſer ausgenommen, mit derſelben möglichſt übereinkommt, ſo kann den gewöhnlich in den Extracten vorkommenden, wohl nicht mit Recht ſo genannten indifferenten Stoffen, als Gummi, Stärkmehl, Eiweißſtoff ꝛc., obwohl ſie einzeln unwirkſam ſeyn mögen, in der lebendigen innigen Verbindung mit den heftiger wirkenden Beſtandtheilen eine, obgleich minder heftige, Wirkung gewiß nicht abgeſprochen werden. Kohlenſaurer Auſterſchalenkalk iſt wirkſamer, als Kreide und als künſtlich bereiteter kohlenſaurer Kalk; ebenſo iſt künſtlich bereitetes Mineralwaſſer minder kräftig wirkend, als natürliches, das den ſogenannten Brunnengeiſt beſitzt. Die Chemie operirt nur mit Pflanzenleichen und liefert uns nur die Produkte, die aus dieſen Leichen hervorgebracht werden können, daher ſie uns nur über die Verwandlungen, welche die Pflanzen nach ihrem Tod erleiden, zu belehren fähig iſt, obwohl auch im wirklichen Leben der Pflanze eine ſtete Verwandlung ſtatt finden dürfte. Der Eiweißſtoff enthält vielen Stickſtoff, dann auch kleine Antheile von Schwefel und Phosphor, deren Verbindungen nicht ohne Wirkung auf den thieriſchen Organismus ſeyn werden und es noch weniger auf die Extracte ſelbſt ſind. So haben auch die in den Pflanzen befindlichen Salze gewiß bedeutenden Einfluß auf die Wirkſamkeit der Extracte, die aber beim Ausziehen der Pflanzenſtoffe mit Alkohol größtentheils zurückbleiben. Es iſt daher wohl anzunehmen, daß die aus den gepreßten Säften durch gelindes Verdunſten bereiteten Extracte die kräftigſten ſeyn werden; doch iſt bei den narkotiſchen aus den ſchon oben angegebenen Gründen die Entfernung des Eiweißſtoffs anzurathen. Andere Extracte von ſaftigen Pflanzen, die keine Alkaloide enthalten, würden durch gelindes Abdampfen des ganzen Saftes darzuſtellen ſeyn. Aus weniger ſaftreichen, ſo wie aus trocknen Subſtanzen würde ſich dann das Ausziehen mit kaltem oder heißem Waſſer am beſten bewähren und vielleicht nur bei wenigen ſehr harten oder zähen Subſtanzen das Aufkochen mit Waſſer nöthig ſeyn dürfen. Dagegen würden diejenigen Pflanzenſtoffe, deren arzneiiſche Kräfte in Säuren, Salzen mit alkaloidiſcher Baſis, bitterm Extractivſtoff und andern, vorzugsweiſe leicht in Alkohol löslichen Beſtandtheilen beſteht, am ſchicklichſten mit dieſer Flüſſigkeit ausgezogen werden. Will man alle harzigen und öligen Theile aus einem ſolchen mit Alkohol dargeſtellten Extract ent-

fernen, ſo braucht man nur daſſelbe noch einmal in wenigem Waſſer aufzulöſen und wieder abzudampfen. Dieſe Extracte empfiehlt Buchner deshalb vorzüglich, weil ſie die Stelle der Alkaloide und ihrer Salze, die im Kleinen nicht gut darzuſtellen ſind, vertreten können.

Gut bereitete Extracte müſſen den eigenthümlichen Geruch und vorzüglich den Geſchmack des Pflanzenſtoffs, aus welchem ſie bereitet worden, in gehörigem Grade beſitzen, keinen brenzlichen Geruch und Geſchmack haben und die jedem zukommende Farbe zeigen. Sie dürfen bei ihrer Löſung in reinem Waſſer keinen pulverigen Satz fallen laſſen, ſonſt enthalten ſie gemeiniglich pulverige Theile der Subſtanz, woraus ſie bereitet worden, in ſich, noch weniger dürfen ſie metalliſche Beimiſchungen erkennen laſſen. Die Auflöſung der mit Waſſer bereiteten Extracte iſt klar oder nur wenig getrübt. Auf Kupfergehalt prüft man dadurch, daß man in die klare Auflöſung eine blanke Eiſennadel ſteckt und einige Tropfen Eſſigſäure zuſetzt, wo das Kupfer ſich metalliſch an das Eiſen anlegt. Das Kupfer läßt ſich auch auf die Weiſe auffinden, daß man etwa 2 Loth des Extracts in einem ſilbernen Tiegel einäſchert und den Rückſtand in einem Medizinglas mit Ammoniak digerirt, welches in dieſem Fall eine blaue Farbe annimmt, oder man digerirt denſelben mit verdünnter Salpeterſäure, und ſetzt derſelben Blutlauge zu, wo eine braune Färbung die Anweſenheit des Kupfers zeigt. Sind die Extracte eiſenhaltig, ſo gibt dieß theils die ſchwarze Farbe, theils der zuſammenziehende Geſchmack des Extracts zu erkennen; beſſer aber wird es dadurch erforſcht, daß man eine mit viel Waſſer gemachte Löſung mit einigen Tropfen Gallustinktur verſetzt, da dann, wenn wirklich Eiſen vorhanden war, die Flüſſigkeit gleich eine ſchwarze Farbe annimmt. Bei ſchlechter Aufbewahrung in Gefäßen, die nicht gehörig dicht oder verſchloſſen ſind und an zu warmen oder dumpfen feuchten Orten ſtehen, verderben die Extracte, indem ſie entweder austrocknen, oder ſauer und ſchimmlicht werden, auf beide Art aber ihre eigenthümlichen Kräfte verlieren. Die mit Alkohol und Waſſer gleichzeitig dargeſtellten Extracte löſen ſich weniger klar in Waſſer auf, als die allein mit W. bereiteten, indem ſie wegen der eingemengten harzigen Theile immer eine mehr oder weniger trübe Auflöſung geben. Die durchs Eindicken der ausgepreßten Pflanzenſäfte bereiteten Extracte ſind wegen des beigemiſchten grünen Satzmehls und auch wegen des Chlorophylls mehr grünlich, als die gewöhnlichen Extracte.

Die Extracte ſind Zuſammenſetzungen aus ſehr verſchiedenen Beſtandtheilen, indem ſie alle diejenigen Stoffe des zu extrahirenden Körpers, welche in dem angewandten Löſungsmittel auflöslich ſind, enthalten; ja wohl manche, die für ſich kaum löslich in den genannten Löſungsmitteln, doch durch Verbindung mit andern darin löslich werden. Salze, vorzüglich Ammoniakſalze ſind in allen wäſſerigen Extracten zu finden; letztere hat Monheim (B. Rep. IV. S. 357) in vielen derſelben nachgewieſen; doch dürfte auch oft in dieſen Verſuchen das Ammoniak erſt durch Einwirkung des Ätzkali gebil-

det worden ſeyn. In den meiſten dieſer Extracte bedingt aber die medizini=ſche Wirkung eine eigenthümliche organiſche Verbindung, die in Waſſer und verdünntem Alkohol auflöslich iſt, mehr oder weniger gefärbt erſcheint und mit dem Namen Extractivſtoff (Principium extractivum) bezeichnet wird. Da man den Begriff deſſelben ziemlich weit nahm, ſo wurden ſehr verſchie=dene Subſtanzen dazu gezählt, ſo daß man bald anfing, den Extractivſtoff als Gattungsbegriff zu brauchen und verſchiedene Arten zu unterſcheiden, z. B. ſüßen Extractivſtoff, wie er in Süßholzwurzel, Graswurzel ꝛc. vorkommt, kratzenden Extractivſtoff in der Senega, Saponaria, Arnica; färbenden Ex=tractifſtoff, harzigen Extractivſtoff, narkotiſchen Extractivſtoff, bitteren Ex=tractivſtoff oder extractiven Bitterſtoff. Schon früher belegte Börhaave die in Weingeiſt und Waſſer gleichlöslichen unkryſtalliſirbaren Pflanzenſtoffe mit dem Namen Materia hermaphrodita, und Hermbſtädt änderte bei meh=reren den Namen Extractivſtoff in Seifenſtoff um. Da aber mehrere der hier genannten Extractivſtoffe wegen ihrer unterſcheidenden Eigenſchaften durch=aus keine Vereinigung unter die nemliche Klaſſe zulaſſen, ſondern als beſon=dere Subſtanzen betrachtet werden müſſen, auch andere der aufgezählten Ex=tractivſtoffe nicht einmal unmittelbare Pflanzenbeſtandtheile, ſondern noch einer Zerlegung in andre nähere Pflanzenſtoffe fähig ſind, ſo verſteht man jetzt, wenn man von Extractivſtoff ſchlechthin ſpricht, in der Regel nur den bittern Ex=tractivſtoff darunter, der jedoch in jeder Pflanze verſchieden iſt und nur in gewiſſen hervorſtechenden Eigenſchaften mit einander übereinkommt. Doch kann auch dieſer bittre Extractivſtoff von manchen Subſtanzen, mit denen er öfters vorkommt, nicht immer getrennt werden, ſo daß man nicht einmal den Extractivſtoff ſelbſt, wie er iſt, rein in vielen Fällen dargeſtellt hat. Es ſcheint auch, daß der Extractivſtoff noch einer nähern Zerlegung fähig ſey, und der=ſelbe aus einem bitteren, kryſtalliſirbaren Princip, einer Säure und einem Farbſtoff beſtehe, obwohl man dieß nur vermuthungsweiſe ausſprechen kann, da nur beim Gentianbitter eine ſolche Zerlegung geglückt iſt. Übrigens iſt die Reaction des Extractivſtoffs durchaus nicht baſiſch, ſondern er reiht ſich mehr den Säuren an, liefert auch mit ſchweren Metalloxyden (Bleioxyd ꝛc.) theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen.

Im Allgemeinen läßt ſich der Extractivſtoff dadurch darſtellen, daß man das wäſſerige Extract eines Pflanzenſtoffs mit Alkohol, oder das alkoholiſche Pflanzenextract mit Waſſer auszieht und dieſen Auszug abdampft. In die=ſem Zuſtande iſt er aber noch mit allen den Stoffen, die zugleich in dieſen Löſungsmitteln auflöslich ſind, verbunden. Von mehreren dieſer Beimiſchun=gen kann er durch Behandlung mit abſolutem Alkohol oder Äther, in denen er im Allgemeinen unauflöslich iſt, getrennt werden. Mehrere Arten Ex=tractivſtoff laſſen ſich reiner darſtellen, wenn die Auflöſung deſſelben in Waſ=ſer mit Bleizucker= oder Zinnchlorürlöſung niedergeſchlagen, und der ausge=waſchene und in Waſſer vertheilte Niederſchlag durch hineingeleitetes Schwe=felwaſſerſtoffgas zerſetzt wird; doch bleibt er, wenn Gerbſtoff und Farbſtoff zugleich vorkommen, mit dieſen verbunden, und nur einige Arten Extractiv=

ſtoff bleiben in der Flüſſigkeit gelöſt, während der Farbſtoff mit dem Metalloxyd verbunden niederfällt. Man läßt Schwefelwaſſerſtoff durch das Filtrat ſtrömen, filtrirt und dampft ab, wobei die freie Eſſigſäure verfliegt, löſt den Rückſtand wieder in verdünntem Alkohol auf und verdampft behutſam bis zur Trockne.

Der bittere Extractivſtoff iſt eine feſte, in Maſſe dunkle, unkryſtalliſirbare Subſtanz (enthält jedoch wahrſcheinlich, wie die Gentiana, ein kryſtalliſirbares Princip), beſitzt einen bitteren Geſchmack, löſt ſich nur in Waſſer und in verdünntem Alkohol (in letzterm eben ſo leicht, als in Waſſer) auf; abſoluter Alkohol, ſo wie Äther, greifen ihn in der Regel nur dann an, wenn er ſelbſt noch feucht iſt; doch löſt ſich der Extractivſtoff des Polypodium, der Meerzwiebel und einige andere auch in abſolutem Alkohol auf. Er iſt geruchlos, und wird zuweilen an ihm Geruch bemerkt, ſo rührt dieſer nur von fremden Beimiſchungen her; er röthet häufig auch, möglichſt von Säure befreit, Lakmus, erweicht ſich in der Wärme, iſt nicht flüchtig, ſondern erleidet in ſtärkerer Hitze eine Zerſetzung mit Hinterlaſſung von Kohle. An der Luft liegend erleidet er keine Veränderung, nimmt aber vermöge beigemengter zerfließlicher Salze etwas Feuchtigkeit daraus auf. Mehrere Erden, wie Thonerde, desgleichen viele Metalloxyde gehen mit dem Extractivſtoff unlösliche Verbindungen ein. Verdünnte Mineralſäuren machen ſeine Farbe heller; Salpeterſäure verwandelt ihn in Äpfelſäure, Kleeſäure und künſtliches Bitter. In den lebenden Pflanzen iſt er wohl immer farblos und wird nur durch den Zutritt von Sauerſtoffgas gefärbt. So wird auch die mit vielem Waſſer verdünnte Auflöſung des Extractivſtoffs, lange beim Zutritt der Luft erhitzt oder gekocht, braun gefärbt und läßt braune Flocken, Häutchen oder ein Pulver fallen, welcher Niederſchlag den Namen oxydirter Extractivſtoff, Extractabſatz führt, in welchem Zuſtande er nicht mehr in Waſſer oder Alkohol, leicht aber in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar, auflöslich iſt. Chlor erzeugt in Extractlöſungen denſelben Niederſchlag. Bei dieſer Veränderung des Extractivſtoffs (oder einer mit ihm verbundenen Subſtanz, die Du Menil Humin nennt), wird ihm durch den Sauerſtoff Kohlenſtoff entzogen und Kohlenſäure gebildet, die gasförmig entweicht; zugleich erfolgt aber auch vermöge des geſtörten Gleichgewichts eine Verbindung eines Theils Sauerſtoffs und Waſſerſtoffs des Extractivſtoffs zu Waſſer, ſo daß ungeachtet des Verluſts an Kohlenſtoff doch deſſen Verhältniß im Rückſtand überwiegend, und dadurch die Färbung bedingt wird. Der oxydirte Extractivſtoff iſt der Humusſäure, wie ſchon bei Betrachtung des Torfs erwähnt wurde, ſehr ähnlich oder vielmehr wahrſcheinlich mit ihr identiſch, daher ihn Du Menil (Archiv der Pharm. I. 3 p. 259) Abſudhumusſäure nennt und glaubt, daß die Bildung derſelben eben ſo vor ſich geht, wie bei der Torfbildung, nehmlich durch Oxydation eines in den Pflanzen enthaltenen Stoffs (Humin). Daher kann man aus manchen daran ſehr reichen Decocten, z. B. Graminis nur durch mehrmaliges Einengen wieder verdünnen und filtriren, alſo nur durch völlige Entfernung dieſes Stoffs zu einem klaren Extracte, welches

keinen Abſatz weiter bildet, gelangen. Dieſer Abſatz, der z. B. von einem Decoct von 40 Pfund rad. Gram., welches auf 24 Pfund eingeengt und nach längerer Ruhe filtrirt war, bei fernerem Einſieden 4 Unzen betrug, gleicht, wohl ausgewaſchen und getrocknet, dem Catechu; löſt man ihn aber in Kali oder Ammoniak und fällt ihn mit Salzſäure, ſo verhält er ſich, wie die auf gleiche Weiſe aus dem Torf ausgezogene Humusſäure.

Von dem bis jetzt betrachteten Extractivſtoff verſchieden iſt aber diejenige Subſtanz, die man zeither unter dem Namen Extractivſtoff der Mineralquellen aufgeführt hat. Nach Berzelius (Poggend. Annal. XXIX. 1) iſt derſelbe aus 2 neuen Säuren zuſammengeſetzt, die er Quellſäure und Quellſatzſäure genannt hat. Beide Säuren ſtammen ganz und gar von zerſtörten organiſchen Stoffen her, und die durch Behandeln des Humus, Holzkohle, Roheiſen ꝛc. mit Salpeterſäure erhaltenen Säuren ſcheinen ihnen ſehr ähnlich, wo nicht ganz mit ihnen identiſch zu ſeyn. Berzelius erhielt dieſe beiden Säuren zuerſt bei der chemiſchen Unterſuchung der Porla Quelle in Oſtgothland. Der Ocker, welcher aus dem Porlawaſſer niederfällt (auch der aus anderem Waſſer unterſuchte Ocker lieferte ähnliche Reſultate), wird im Kochen mit Ätzkalilauge behandelt, bis er ſeine urſprüngliche, fein zertheilte Beſchaffenheit in das flockige Anſehen des friſch gefällten Eiſenoxydhydrats umgeändert hat, und die Flüſſigkeit leicht filtrirt werden kann. Die dunkelbraune Flüſſigkeit ſättigt man mit Eſſigſäure, die man etwas vorwalten läßt und fällt aus der Flüſſigkeit mit eſſigſaurer Kupferoxydlöſung, ſo lange der erſcheinende Niederſchlag braun ausfällt. Derſelbe iſt quellſatzſaures Kupferoxyd, welches in verdünnter Eſſigſäure unlöslich iſt. Die von dieſem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit wird mit kohlenſaurem Ammoniak geſättigt und ferner mit eſſigſaurem Kupferoxyd niedergeſchlagen, wo quellſaures Kupferoxyd ſich mit grauweißer Farbe ausſcheidet. Der Niederſchlag wird gewaſchen, in möglichſt wenig Waſſer vertheilt und mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Die abfiltrirte Säure iſt dunkelgelb und nun im luftleeren Raum zur Trockne zu bringen, die rückſtändige Säure in abſolutem Alkohol aufzulöſen, wo quellſaure Kalkerde zurückbleibt, die Auflöſung im luftleeren Raum abzudampfen, der jetzt erhaltene braune firnißartige harte Rückſtand, dem noch braune Quellſatzſäure beigemengt iſt, wieder in Waſſer zu löſen, und durch kleine Antheile nach einander zugeſetzter Bleizuckerlöſung die braune Subſtanz daraus niederzuſchlagen, indem man die Fällung ſo lange fortſetzt, als der anfänglich weiße Niederſchlag nach einer Weile braungelb wird. Wenn dieß nicht mehr geſchieht, wird die Flüſſigkeit filtrirt, und die Quellſäure mit Bleieſſig zu quellſaurem Bleioxyd, das eine weißgelbliche Farbe beſitzt, ausgefällt, aus welchem, nachdem es in Waſſer vertheilt worden, durch Schwefelwaſſerſtoff die Säure geſchieden und durch Verdunſten der Auflöſung im luftleeren Raume rein dargeſtellt wird. In dieſem Zuſtande erſcheint nun die Quellſäure als eine gelbe, brüchige, nicht kryſtalliniſche, geruchloſe, Lakmus röthende, in der Wärme leicht zerſtörbare Maſſe von anfangs ſaurem, hintennach aber reinem, zuſammenziehendem Geſchmack, welche in Waſſer und Alkohol leicht

löslich iſt, ſich in dieſer Auflöſung allmählig bei Zutritt der Luft zerſetzt, eine dunklere Farbe annimmt und jetzt Quellſatzſäure enthält. Die quellſauren Alkalien ſind in Waſſer leicht, in abſolutem Alkohol aber unlöslich und haben eine extractähnliche Beſchaffenheit, während die quellſ. Metalloxyde mit Ausnahme des quellſauren Eiſenoxyduls ſämmtlich unauflöslich im Waſſer ſind. Die Quellſäure fällt das Eiſenoxyd ſelbſt aus dem neutralen ſchwefelſ. Salz. Der Niederſchlag iſt weiß, ins Graurothe, und löslich in kauſtiſchem Ammoniak.

Die Quellſatzſäure, welche von der Quellſäure ſehr ſchwer zu trennen iſt, und eine Verbindung derſelben mit einer (durch Oxydation eines Theils derſelben an der Luft entſtandenen) anderen Subſtanz nach Art der Harnbenzoeſäure (Hippurſäure) u. dgl. zu ſeyn ſcheint, und ſich zu ihr, wie Extractabſatz zur Extractſubſtanz verhält, läßt ſich noch am leichteſten auf dieſelbe Art, wie jene, durch Zerlegung des braunen Kupferoxydniederſchlags (quellſatzſauren Kupferoxyds) erhalten. Sie hat eine braune Farbe, ſchmeckt adſtringirend und nicht ſauer, röthet aber Lakmus. Sie iſt in reinem Waſſer und in abſolutem Alkohol erſt nach längerer Einwirkung dieſer Auflöſungsmittel löslich. In Verbindung mit Quellſäure iſt ſie viel leichter löslich. Aus dieſer mit Alkali geſättigten Verbindung kann die Quellſatzſäure vollkommen durch Digeſtion mit Thonerde gefällt werden, ſo daß die Flüſſigkeit dann nur quellſaures Alkali enthält, und die Löſung nur gelb bleibt. Aus ihrer wäſſerigen Löſung wird ſie durch Salzſäure und Salmiak gefällt. Sie iſt übrigens eine ziemlich ſtarke Säure, ſie zerlegt kohlenſaure und eſſigſaure Salze und gibt mit den Alkalien dunkelbraune, neutrale Salze, die einem eingetrockneten Pflanzenextract gleichen und in Alkohol, ſelbſt in verdünntem vollkommen unlöslich ſind, ſich aber außerdem den quellſauren Salzen ziemlich ähnlich zeigen. Das Eiſenoxydulſalz iſt eben ſo in Waſſer löslich, wie das quellſaure Eiſenoxydul. Beide Säuren machen, obgleich ſie bisher wenig beachtet wurden, gewiß ſehr wirkſame Beſtandtheile der Mineralquellen aus. Sie beſtehen aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff, in noch nicht genau beſtimmten Verhältniſſen.

In den durch Eindicken der friſchen Pflanzenſäfte bereiteten Extracten macht das Blattgrün Chlorophyll ebenfalls einen Beſtandtheil aus. Man erhält dieſes im abgeſonderten Zuſtande, wenn die mit Waſſer möglichſt erſchöpften grünen Pflanzentheile oder das durch Ablagern aus den grünen Pflanzenſäften erhaltene grüne Satzmehl mit Alkohol oder Äther ausgezogen werden, worauf man von den Auszügen den Alkohol oder Äther abdeſtillirt, den Rückſtand mit Waſſer gut auswäſcht und durch nochmaliges Auflöſen in Alkohol, Fällen der Auflöſung mit Waſſer und Behandeln mit Äther ꝛc. weiter reinigt. Das Blattgrün erſcheint entweder als eine feſte, harzige, bald pulverige, bald weiche, mehr fettige Maſſe von dunkelgrüner Farbe, iſt geruch- und geſchmacklos, unlöslich in Waſſer, leicht löslich in Alkohol, Äther, ätheriſchen und fetten Ölen mit ſchön grüner Farbe, eben ſo in wäſſerigen Alkalien, aus welcher letzteren Löſung es durch Säuren und

durch Metalloxyde als unlösliche grüne Lackfarbe gefällt wird. Salpeterſäure und Salzſäure zerſtören das Blattgrün, ohne daß ſich dabei Sauerkleeſäure oder Milchzuckerſäure erzeugt. Chlor bräunt das Blattgrün und macht es feſter. Das harzige Holzgrün, die grüne Farbe von faulem Holz und die grüne Farbe der Aggregaten und Synantheren, die mittelſt Ammoniak an der Luft blaugrün wird und von Runge Grünſäure genannt worden iſt, ſcheinen ebenfalls nur Modificationen des Blattgrüns zu ſeyn.

Wenn aus den Pflanzen oder ihren Theilen durch Behandeln mit Waſſer, Alkohol, Äther, Ölen, wäſſerigen Säuren und verdünnter Ätzlauge alle ausziehbaren Beſtandtheile derſelben entfernt worden ſind, ſo bleibt das Gerippe der Pflanzen und ihrer Theile zurück, das man Pflanzenfaſer, Holzfaſer nennt, und das einem jeden einzelnen Theil derſelben ſeine beſtimmte Geſtalt gibt und erhält, aber nach der Beſchaffenheit der verſchiedenen Arten der Pflanzen und ihrer Theile auch ſelbſt chemiſch ſich verſchieden zu verhalten ſcheint. Im Allgemeinen kommen jedoch die häutigen und faſerigen Pflanzengebilde rückſichtlich ihres chemiſchen Verhaltens ſo ziemlich überein und unterſcheiden ſich von ähnlichen thieriſchen Gebilden durch ihren Mangel an Stickſtoff. Die Pflanzenfaſer iſt der am allgemeinſten verbreitete nähere Pflanzenbeſtandtheil; in den Holzarten kann der Gehalt derſelben bis zu 96 PC. ſteigen; je härter nehmlich die Holzart iſt, um ſo größer iſt auch die Quantität des Faſerſtoffs darin. Die Pflanzenfaſer iſt weiß, undurchſichtig, geſchmacklos, ohne Geruch, von faſriger Textur, unterſcheidet ſich aber nach den verſchiedenen Aggregatzuſtänden, ſo daß man folgende Arten unterſcheidet: a.) Elfenbeinartige Faſer, wo die Faſern innig untereinander vereinigt ſind, wie im Ebenholz, Quajacholz, Eichenholz, den Samenhüllen der Steinfrüchte und Nüſſe, den Knoten der Gräſer u. ſ. w.; b.) ſpaltbare Faſer, wie im Cedernholz, Fichtenholz, Birkenholz, den Halmen der Gräſer, Stengeln der krautartigen Gewächſe u. ſ. w.; c.) fadige Faſer ſehr leicht von einander trennbar, dabei ſehr lang, biegſam und zähe, wohin die Faſern des Flachſes, der Brennneſſel, der Cocosnuß, der Spiralgefäße des Piſangs u. ſ. w. gehören.

Die Holzfaſer wiederſteht den gewöhnlichen Löſungsmitteln, beſitzt im Mittel ein ſpec. Gew. von 1,5, leitet im völlig trocknen Zuſtande die Electricität nicht, zieht aber aus der atmoſph. Luft begierig Waſſer an, ſich dabei bedeutend zuſammenziehend, und leitet dann die Electricität. Sie iſt unſchmelzbar und liefert bei der trocknen Deſtillation die oben bei der Holzſäure erwähnten Producte. An der Luft entzündet verbrennt ſie mit heller Flamme, nur wenig Aſche hinterlaſſend; beim unvollkommenen Luftzutritt erzeugt ſich aber auch Ruß. Die beim Verbrennen des Holzes zurückbleibende Aſche rührt von den in den Zellen, Intercellular- und Saftgängen zurückgebliebenen Salzen und Concrementen oder anorganiſchen Pflanzenbeſtandtheilen her. Von kaltem Vitriolöl werden die Pflanzenfaſerarten in Gummi und in eine eigene Säure (Holzſchwefelſäure) verwandelt; wird das Gemenge mit Waſſer ver-

dünnt und längere Zeit digerirt, ſo geht das Gummi in Traubenzucker über. Erhitztes Vitriolöl verwandelt die Pflanzenfaſer dagegen unter Entwicklung von ſchwefliger Säure in Ameiſenſäure oder Eſſigſäure, Harz, Waſſer und kohlige Materie. Salpeterſäure zerfrißt die Faſer, erzeugt Stärkmehl, Gummi und Äpfelſäure und löſt ſie erſt bei längerem Kochen in ganz zerſetzter Geſtalt auf, wobei ſich dann auch Sauerkleeſäure bildet. Beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Ätzlauge löſt ſich die Pflanzenfaſer zu einer braunen Flüſſigkeit auf, aus welcher Säuren Humusſäure in braunen Flocken fällen. Die Holzfaſer hält ſich in trockner Luft und auch bei abgehaltener Luft unter Waſſer unverändert. Sie verbindet ſich mit Alaunerde und mehreren Metalloxyden, die ſie aus den wäſſerigen Löſungen der verſchiedenen Salze anzieht. Auch geht ſie mit mehreren Farbſtoffen, Gerbſtoff u. ſ. w., beſonders wenn zugleich ein Metalloxyd hinzutritt, Verbindungen ein. Sie beſteht aus 17 At. Kohlenſtoff, 10 At. Waſſerſtoff und 4 At. Sauerſtoff.

Das Holz iſt nach der Verſchiedenheit der Bäume, Sträuche und Kräuter und in dem Stamme, Äſten u. ſ. w., in Farbe, Textur, Härte ꝛc. verſchieden; es ſcheint das letzte Product der Vegetation zu ſeyn, ſo wie im thieriſchen Körper es die Bildung der Knochen iſt. Seine Textur iſt immer porös von den die Holzfaſerringe umgebenden Zellen und Saftgängen, welche beim Trocknen deſſelben das Waſſer mit Zurücklaſſung der darin aufgelöſten fixen Stoffe fahren laſſen, wodurch ſich das Holz in der Breite zuſammenzieht und nicht ſelten nach der Länge der Faſern ſpringt. Das Verhältniß der Faſer zu den ausziehbaren Beſtandtheilen des Holzes iſt aber nicht allein nach den verſchiedenen Holzarten verſchieden, ſondern auch bei ein und derſelben Art kann Klima, Beſchaffenheit des Bodens das Verhältniß der Faſer verändern; denn Bäume, welche der Mittagsſonne ausgeſetzt ſind, oder in einem trocknen Boden wachſen, haben einen größern Gehalt an Faſer, als die, welche nach Mitternacht zu ſtehen und einen feuchten, fetten Boden beſitzen. Unter den im Holz zurückbleibenden löslichen Subſtanzen befindet ſich gewöhnlich eine farbige, welche mit der Faſer chemiſch ſich verbindet und die verſchiedene Färbung des Holzes bewirkt. Diejenigen Holzarten, welche ſchwarz ſind, verlieren ihre Farbe nur äußerſt ſchwer. Kocht man Holzſpähne auch noch ſo oft mit Waſſer aus, ſo liefern ſie bei jedem neuen Auskochen doch wieder etwas lösliche Materie, um ſo mehr, je länger ſie nach dem Auskochen wieder der Luft ausgeſetzt waren. Das trockne Holz zieht noch begieriger, als die reine Holzfaſer, Feuchtigkeit an, wogegen man es durch Überziehen mit Firniß ſchützen kann. Es ſchwimmt auf dem Waſſer und verdankt dieſe Eigenſchaft der in ſeinen Zellen, Saftgängen und in ſeinen Gefäßen enthaltenen Luft. Feuchtes Holz zerfällt unter Mitwirkung der Luft und des Lichts in eine braune moderartige Subſtanz; iſt das Holz theilweiſe mit Ölfarbe überſtrichen, ſo fallen bloß die unbeſtrichenen Stellen ab. Hiebei wird Sauerſtoff aus der Luft abſorbirt, und Kohlenſäure entwickelt. Ohne Zutritt des Lichts erfolgt jedoch dieſe Veränderung in dem Stamme ſehr alter Bäume ebenfalls, wobei aber die moderartige Subſtanz anfangs weiß, oft phosphores-

cirend erſcheint und ſich dann erſt am Lichte bräunt. Das verkleinerte Holz kann aber auch, an einem trocknen, luftigen Ort aufbewahrt, eine Zerſetzung erleiden, wo es ſpröde und untauglich wird und dann auch daneben liegendes friſches Holz gleichſam anſteckt. Durchs Räuchern oder Einreiben mit Holzeſſigſäure oder mit Theer ſchützt man das Holz gegen dieſe Zerſetzung. Unter Waſſer hält ſich das Holz ſehr lange unverändert; auch kann es durch Überſtreichen mit einer aus Eiſenoxyd beſtehenden rothen Farbe gegen jede Zerſetzung geſchützt werden. Chlor bleicht das Holz, ohne es jedoch weiter zu verändern.

Die Rinde, Blätter, Blüthen und ihre Stiele, die Wurzel, ſo wie die Frucht ſind mit einem Oberhäutchen (Epidermis) umgeben, das ſich am leichteſten von gekochten Kartoffeln ablöſen läßt. Es ſchützt die Pflanzen vor dem Einfluſſe einer Menge ihnen nachtheiliger fremder Stoffe, und erſcheint nach dem Ausziehen der darin enthaltenen auflöslichen Pflanzenproducte mit den gewöhnlichen Auflöſungsmitteln durchſichtig, oft wie eine thieriſche Haut gleichförmig zuſammenhängend, bisweilen weich und biegſam, bisweilen trocken und elaſtiſch, bisweilen hart, feſt und unbiegſam. In dem Oberhäutchen der Gräſer, der Rotangpalmen u. a. m. findet ſich in den Höhlungen ſeiner Zellen und in ſeiner Maſſe ſehr viel Kieſelerde, ſo daß es oft unter dem Mikroscop ein glänzendes, glasartiges Netzwerk zeigt. Der Kieſelerde verdankt es dann auch die Rauhheit und Schärfe, und ſie iſt Urſache, daß das ſpaniſche Rohr zuweilen am Stahle Funken gibt, ſo wie, daß ſich der Schachtelhalm zum Schleifen von Holzarbeiten benutzen läßt. Unter dem Namen **Tabascheer** oder **Tabaskir** kommen ſteinartige Concremente vor, die in der Rinde der Knoten älterer Bambusrohrhalme und anderer tropiſchen Gräſer enthalten ſind, größtentheils aus Kieſelerde mit etwas Kali und Kalkerde beſtehen und in Oſtindien als Arzneimittel gebraucht werden.

Die lebende Rindenſubſtanz hinterläßt, von allen auflöslichen Subſtanzen durch die gewöhnlichen Auflöſungsmittel befreit, eine faſerig-zellige Subſtanz, welche rückſichtlich ihrer phyſiſchen Eigenſchaften von der Faſer des Holzes abweicht und ſich vielleicht auch in der chemiſchen Zuſammenſetzung von ihr unterſcheiden dürfte. Dagegen ſcheint die Splintfaſer und Baſtfaſer, welche zähe, ſehr biegſam und fein iſt und ſich, ohne abzubrechen, falten läßt, in chemiſcher Hinſicht mit der Holzfaſer übereinzukommen. Die Faſer des gemeinen Leins (Flachs) und Hanfes, ſo wie die Baumwolle, eignen ſich zur Verfertigung von Geweben, die zur Kleidung und zu anderen Zwecken dienen. Die Stengel der Lein- und Hanfpflanze ſind äußerlich mit einer grünen, größtentheils aus Satzmehl beſtehenden Rinde bekleidet; auf dieſe folgt eine baſtartige Haut, welche aus den eigentlichen Faſern beſteht, und unter dieſen liegt ein holziger Theil, gewöhnlich Mark genannt. Das Satzmehl der Rinde macht das Bindungsmittel ſowohl mit der ganzen Faſer und dem Holze, als auch zwiſchen den einzelnen Faſern der Baſis. Man trennt die Rinde von der Faſer entweder dadurch, daß man die reife Pflanze ſehr ſtark trocknet, ſo daß alle weichen Theile erhärten und ſich zerreiben

laſſen, was gewöhnlich zwiſchen gefurchten Walzen oder durch Schlagen geſchieht, wobei jene von der zähen Faſer abfällt, oder daß man die Pflanze einer eigenen Operation unterwirft, welche man das Röſten nennt. Dieſes Röſten kann auf zweierlei Weiſe geſchehen: a.) Man breitet die Stengel in ſehr dünnen Lagen auf einem freien Raſenplatze oder Stoppelfelde aus und überläßt ſie unter von Zeit zu Zeit vorzunehmendem Umwenden der abwechſelnden Einwirkung des Thaues oder Regens, der Sonne und der Luft, wodurch die äußere Rinde durch eine Art langſamer Verweſung mürbe und zerreiblich wird; oder b.) man legt die Pflanzenbündel mit Steinen oder Schlamm beſchwert in ein ſtehendes Waſſer, wo bald eine Art von Fäulniß eintritt, unter Verbreitung eines ſehr unangenehmen Geruchs, durch welche Fäulniß das Satzmehl der äußern Rinde zerſtört wird und ſeine bindende Eigenſchaft verliert. Der gehörig geröſtete Hanf oder Lein wird nun geklopft, gebrecht, wodurch die mürbe äußere Rinde ſowohl, als der innere holzige Theil zu Spreu verkleinert größtentheils abfallen. Die gebrochenen Leinenſtengel, jetzt Flachs genannt, werden gehechelt, theils um die noch anhängende Spreu abzuſtreifen, theils um die kurzen Faſern von den langen zu trennen, theils um die letztern noch feiner zu zertheilen und parallel zu kämmen. Die Abfälle beim Hecheln heißen Werg und können nur zu gröberen Geſpinnſten verwendet werden. Neuerdings hat man das Röſten ganz zu umgehen geſucht und dagegen die in einer Wanne mit Brettern und Steinen beſchwerten Leinenſtengel mit dem 100fachen Gewichte kochenden Waſſers übergoſſen, worin 0,11 ſchwarze Seife aufgelöſt ſind, wo ſich nach 2 Stunden die Leinenſtengel, wie nach einer ſehr gelungenen Röſte verhalten (ſ. Fechners Repertorium der organiſchen Chemie 1. B. 2. Abth. S. 824.). Bei dieſer Behandlung der Lein- und Hanfpflanze hat ſich eine durch die Zerſtörung der ſatzmehlartigen Theile gebildete Subſtanz an die biegſame Faſer befeſtigt und ihr eine verſchieden nüançirte graue oder fahlgelbe Farbe ertheilt, welche nun durch das Bleichen weggeſchafft werden muß, das aber erſt mit dem aus dem Hanf oder Flachs geſponnenen Garn oder der aus letzterem gewebten Leinwand vorgenommen wird. Das Bleichen ſelbſt zerfällt in zwei Hauptproceſſe; durch den erſten wird das Pigment auflöslich gemacht, durch den zweiten wird es dann wirklich in einem ſchicklichen Auflöſungsmittel aufgelöſt. Die Veränderung, die das Pigment erfahren muß, beſteht in einer Oxydation deſſelben, zu welchem Zweck man das Garn oder die Leinwand in eine ſchwache alkaliſche Lauge einweicht und dann auf Grasplätzen der vereinten Einwirkung der atmoſphäriſchen Luft und des Sonnenlichts ausſetzt, wobei ſie immer von Zeit zu Zeit angefeuchtet werden müſſen. Der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft und derjenige, den das grüne Gras ausgibt, verbindet ſich mit dem Pigment, welches dann, wenn die Leinwand oder das Garn in einer warmen, kohlenſauren, alkaliſchen Lauge digerirt wird, ſich darin auflöſt und durch öftere Wiederholung beider Operationen gänzlich entfernt werden kann. Schneller erfolgt die Zerſtörung des Pigments unter Anwendung von Chlor (Schnellbleiche), durch Eintauchen der

zu bleichenden Stoffe entweder in Chlorwaſſer, oder in eine Auflöſung der Bleichſalze und durch abwechſelnde Behandlung mit einer Alkaliauflöſung (ſiehe auch Chlor). — Das Papier wird aber von der bereits etwas ver-veränderten biegſamen Faſer gemacht, indem man am gewöhnlichſten abgenutzte leinene oder hanfene Zeuge (Lumpen) im verkleinerten Zuſtande mit Waſſer zuſammenrührt, bis Fäulniß einzutreten anfängt, ſie dann durch eigene Vorrichtungen zu einem feinen Brei bringt, welcher entweder auf ein ausgeſpanntes Gewebe von Metall gebreitet wird, wo er ſein Waſſer abfließen läßt und beim Trocknen und Preſſen zuſammenhaftet oder ihn durch eigene Apparate von Waſſer ziemlich befreit, zwiſchen Walzwerke leitet, und ſo fortdauernd ohne Ende zuſammenpreßt. Das zum Schreiben beſtimmte Papier muß aber, damit es nicht durchſchlage, mit einer gemiſchten Leim- und Alaunauflöſung durchzogen und dann ſchnell getrocknet werden, worauf das geleimte Papier nach dem Trocknen wieder gepreßt und vermittelſt eines Glättſteines oder durch Hämmer geglättet wird. Auch die Baumwollenfaſer, ſo wie alle Stoffe, in welchen die Holzfaſer den Hauptbeſtandtheil ausmacht, können zur Bereitung von Papier dienen und ſelbſt aus Stroh hat man in England Papier zu verfertigen angefangen. Das ſchönſte und beſte Papier wird aber nur aus der Leinwand gewonnen. Bei der Umwandlung der Faſer in Papier ſcheint dieſe jedoch eine weſentliche Veränderung zu erleiden und dem Stärkmehl ähnlich zu werden; denn durch anhaltendes Kochen mit Waſſer liefert das Papier eine dem Kleiſter ſehr ähnliche Maſſe.

Die Baumwolle, welche ſehr fein und biegſam, elaſtiſch und weiß iſt, braucht bloß von dem anhängenden Schmutz gereinigt zu werden, um mit der natürlichen glänzenden Weiße zu erſcheinen. Sie verbrennt mit hell leuchtender Flamme ohne ſtinkenden Geruch und hinterläßt $\frac{1}{10}$ PC. Aſche. Durch Schwefelſäure und Salpeterſäure wird ſie zerſtört und durch kochende Ätzlauge in Ulminſäure und Sauerkleeſäure verwandelt. Mit Öl oder Fett getränkt erhitzt ſie ſich an der Luft bis zur Selbſtentzündung, beſonders in Berührung mit Eiſen. Die Samen-Wolle verſchiedener Arten von Weiden, Pappeln, der Binſe, des Wollengraſes, der deutſchen Tamarinde u. ſ. w. kommt mit der Baumwolle mehr oder weniger überein, iſt weiß oder graulich, bräunlich oder gelblich weiß und leicht zu bleichen. — Das Gefäß und Zellengewebe der reifen Früchte der Äpfel, Birnen, Zitronen ꝛc., der ſaftigen oder mehligen Wurzeln, wie der Kartoffeln, gelben Rüben u. a. m. bleibt nach dem Auspreſſen des Saftes, Auswaſchen des Stärkmehls ꝛc. als ein zellig faſeriges Gerippe zurück. Das Kartoffelgerippe iſt getrocknet hart, weißgrau, erweicht, mit Waſſer gekocht, zu einem durchſcheinenden Klumpen, der zuletzt einen Kleiſter bildet (ſ. Amylum). Das Blätter- und Blüthengerippe iſt theils ſpröde Holzfaſer, theils biegſame Pflanzenfaſer, theils zellig faſeriges Gewebe.

Die Markſubſtanz, Medullin, das zellige Gewebe der Dicotyledonen oder Exogenen iſt beſonders in der Längenaxe ihrer Stengel, Stämme, Äſte u. ſ. w. enthalten. Das aus der Sonnenblume und dem Hollunder

dargeſtellte **Medullin**, welchem durch Ausziehen mit den gewöhnlichen Lö=ſungsmitteln alle auflösliche Theile entzogen ſind, iſt eine weiße, lockere, etwas elaſtiſche, ſehr leichte und ſehr zellige Maſſe, die ſich, an ein brennendes Licht gehalten, entzündet, aber davon entfernt, nur noch gelinde fortglimmt und bald verlöſcht. Erhitzte Salpeterſäure löſt es unter Salpetergasentwicklung auf, damit Sauerkleeſäure, aber keine Korkſäure erzeugend, und Vitriolöl bewirkt leichte Auflöſung mit theilweiſer Verkohlung. Ätzlauge ſcheint keine Einwirkung darauf auszuüben. In den Zellen des zelligen Gewebes im Innern der **Exogenen** und in ihren Intercellular= und Saftgängen ſind oft außer dem Stärkmehl, den Harzen, dem Chlorophyl u. ſ. w. kryſtalliſirte Kalkſalze und ſteinartige (Kieſelerde haltige) Concremente (wie in den Früchten Birnen, Äpfeln u. ſ. w.) enthalten. Bei der trocknen Deſtillation liefert das Medullin eſſigſaures und kohlenſaures Ammoniak mit Hinterlaſſung einer braunen, der Bronze ähnlichen Kohle, die aus lauter kleinen Blättchen zuſammengeſetzt ſcheint. Das **Medullin** unterſcheidet ſich demnach von der Holzfaſer durch einen Stickſtoffgehalt; da aber Link bei der trocknen Deſtillation des Hollundermarks kein Ammoniak erhielt, ſo glaubt **Gmelin** (d. Handbuch der theoret. Chemie 2. B. 3. Aufl. S. 811), daß der Stickſtoffgehalt von dem in dem Mark der Sonnenblume, bei welchem ſich bei der trocknen Deſtillation Ammoniak zeigte, reichlich enthaltenen Salpeter erklären laſſe.

Der Kork an den Korkbäumen iſt als eine todte Rinde anzuſehen. Beim Wachſen der Pflanzen und ihrer Theile bilden ſich nehmlich die Oberhaut und die ſaftreiche Rinde nicht in gleichem Verhältniß aus; die letztere nimmt in weit kürzerer Zeit zu, wodurch die erſtere berſtet, abſtirbt und dann durch das Abſterben der Rinde als eine an Dicke beſtändig zunehmende Bekleidung voll unregelmäßiger Längenriſſe die letztere umgibt. Die abgeſtorbene Rinde ſcheint indeſſen durch den Einfluß des Regens, der Luft und des Lichts von ihren auflöslichen Theilen größtentheils befreit und etwas veränderte Rindenſubſtanz zu ſeyn. Der Kork iſt eine elaſtiſche, zellig faſerige Maſſe, die zerkleinert und mit den gewöhnlichen Auflöſungsmitteln behandelt, den Korkſtoff, Suberin, darſtellt. Dieſer iſt von röthlicher, in Grau übergehender Farbe, ſehr leicht, weich und elaſtiſch, zellig, in offnem Feuer ſehr leicht unter Aufſchwellen mit glänzend weißer Flamme brennend und eine lockere Kohle hinterlaſſend. In trockner Deſtillation gibt er außer den gewöhnlichen Produkten vegetabiliſcher Stoffe eine kryſtalliniſch=fettige, in Ätzkalilauge unlösliche Subſtanz und ſehr wenig Ammoniak und läßt eine ſehr poröſe, lockere leichte Kohle (die ſich vorzüglich zu Zahnpulver eignet) zurück. Von der eigentlichen Holzfaſer unterſcheidet er ſich beſonders dadurch, daß er, mit Salpeterſäure in der Hitze behandelt, außer Kleeſäure auch **Korkſäure** liefert, und durch Schwefelſäure weder in Gummi, noch Zucker verwandelt wird. Die durch Ausziehen mit Waſſer und Alkohol gereinigte junge Rinde von Birken=, Kirſchen= und Pflaumenbäumen löſt ſich in heißer Ätzlauge mit brauner Farbe auf und gibt mit Salpeterſäure etwas Korkſäure. — Die **Korkſäure**, aus 18 At. Kohlenſtoff, 12 Waſſerſtoff und 3 Sauerſtoff beſtehend, kryſtalliſirt in

Nadeln oder erſcheint als ein körniges Pulver, das man durch Sublimation reinigt. Sie ſchmilzt in der Wärme, wie Fett, zu einer klaren Flüſſigkeit und geſteht beim Erkalten zu einer faſrigen Maſſe. Sie verflüchtigt ſich in ſtechend reizenden Dämpfen unzerſetzt, und iſt in 86 Th. kochendem Waſſer löslich. Die korkſauren Salze ſind den campherſauren Salzen ſehr ähnlich.

In den Schwämmen vertritt die Stelle der Holzfaſer das Fungin, eine im feuchten Zuſtande mehr oder minder weiße zellig faſerige Subſtanz, welche man erhält, wenn man die Schwämme auspreßt und ſie dann mit den gewöhnlichen Löſungsmitteln behandelt, wo ſolche im Rückſtande bleibt. Das trockne Fungin iſt lederartig, biegſam, braun, brennt beim Röſten, ohne ſich zu kräuſeln, mit dem Geruch nach geröſtetem Brod, entzündet ſich an der Flamme ſehr lebhaft, eine ſehr weiße Aſche laſſend. Das Fungin enthält noch Kleber zurück, daher es ſtickſtoffhaltige Deſtillationsprodukte liefert. Mit Salpeterſäure deſtillirt gibt das Fungin eine blauſäurehaltige Flüſſigkeit, künſtlichen Gerbſtoff, Sauerkleeſäure und eine kryſtalliniſch-fettige Subſtanz, die ſich mit Ätzlauge zur Seife verbindet. Es iſt in Waſſer, Alkohol und verdünnten Säuren unauflöslich; mit Waſſer längere Zeit in Berührung geſtellt, verbreitet es den faden eigenthümlichen Geruch des Klebers, dem bald der faulende, den thieriſche Subſtanzen ausſtoßen, folgt. Kalte Ätzlauge hat wenig Wirkung auf das Fungin, wird es aber mit einer concentrirten Lauge erhitzt, ſo entſteht eine ſeifenartige Flüſſigkeit, in welcher Säuren einen flockigen Niederſchlag hervorbringen. Das Gerippe der Flechten und Algen ſtellt ein farbloſes filzartiges Gewebe von zelligen Faſern ohne Gefäße oder Spaltöffnungen dar und iſt wahrſcheinlich nur ein inniges Gemenge von Stärkmehl mit biegſamer Pflanzenfaſer. Das Gerippe, welches das Isländiſche Moos nach dem Auskochen zurückläßt, wird von Jodtinktur blau gefärbt, löſt ſich in kochenden verdünnten Säuren auf, und verwandelt ſich durch anhaltendes Kochen mit Waſſer in eine weiche, halb ſchleimige Subſtanz, welche durch Digeſtion mit Bleieſſig oder mit Gallustinktur erhärtet, indem ſie im erſtern Fall Bleioxyd, im letztern Gerbſtoff aufnimmt.

Das Pollenin, welches man als Rückſtand erhält, wenn man den Pollen oder Blüthenſtaub der Pflanzen mit Waſſer, Alkohol, Äther und Alkalien behandelt, hat man bis jetzt als einen homogenen, organiſchen Körper betrachtet. Fritſche (Pogg. Ann. XXXII. Nro. 31. S. 481) erkannte das Pollenin aber bei mikroskopiſcher Unterſuchung für ganz unveränderten Pollen, das, wie dieſer, aus einem Gemenge mehrerer, einzeln durch chemiſche Mittel erkennbarer Subſtanzen beſteht. Wird der Pollen mit W. gekocht, ſo erleidet er gar keine Veränderung, und eben ſo wenig wird er durch Kochen mit Alkohol oder Äther verändert, und durch alle dieſe Operationen werden nur aus ſeiner äußeren Haut die löslichen Subſtanzen ausgezogen. Eine Trennung des Pollens in ſeine Gemengtheile iſt noch nicht gelungen.

Einzelne Extracte mit Berückſichtigung ihrer vorwaltenden Beſtandtheile.

Eine ſehr gediegene Arbeit über den größten Theil der officinellen Extracte hat Landerer (B. Rep. B. 47. S. 169) geliefert; die Reſultate derſelben ſollen bei Betrachtung der einzelnen Arten der Extracte angeführt werden. Später hat auch Harrer (B. Rep. n. R. 2. B. S. 28) Verſuche bekannt gemacht, die er zur Darſtellung des arzneilich Wirkſamen und Abſcheidung jener Beſtandtheile der officinellen Extracte, welche man die indifferenten nennt, unternommen, und obwohl ſeine Vorſchläge eine weitere Prüfung verdienen, ſo kann und darf ſeine Methode doch von keinem Apotheker befolgt werden, ſo lange ſie nicht von den einſchlägigen Medicinal-Behörden in die Pharmacop. aufgenommen worden iſt. Hänle (Rep. 2. B. S. 47) empfiehlt die Bereitung der officinellen Extracte mittelſt der Real'ſchen oder Romershauſen'ſchen Preſſe und hat über die zweckmäßigſte Weiſe, wie das Verdampfen der Pflanzenauszüge zu bewerkſtelligen ſey, lehrreiche Mittheilungen gemacht. Kirſchſtein (Ph. C. B. 1835. S. 359) gibt eine Beſchreibung eines Dampfapparats für pharmac. Laboratorien, mittelſt deſſen alle Extracte leicht und von größter Güte darzuſtellen ſind.

Extractum Absynthii wird nach der pr. Phar. durch 2maliges Ausziehen der Wermuthſpitzen mit kochendem Waſſer bereitet, nach der bair. Pharm. dagegen durch einmaliges Auskochen der Blätter und Spitzen mit deſtill. Waſſer. Es hat eine braune Farbe, ſtarken Geruch und ſehr bitteren Geſchmack, löſt ſich in Waſſer zu einer bräunlichgrünen durchſichtigen Flüſſigkeit. Die Beſtandtheile des Wermuths ſind: bitterer Extractivſtoff, freie Eſſigſäure, eſſigſaures Kali, Chlorkalium, ſchwefelſaures Kali, Bitterſalz, Harz, ätheriſches Öl und Faſer. Die Aſche des Wermuths enthält viel kohlenſ. Kali. Das bittere Princip des Wermuths hat Mein (Annal. d. Ph. VIII. S. 61) zuerſt im kryſtalliniſchen Zuſtande dargeſtellt. Es nähert ſich durch ſeine Schwerauflöslichkeit in Waſſer, Leichtauflöslichkeit in Alkohol den Harzen, ſcheint übrigens dem Santonin nahe zu ſtehen. Es wird dargeſtellt, wenn man das Extract mit Alkohol erſchöpft, die klaren Auszüge bis auf $\frac{1}{4}$ abdeſtillirt, den Rückſtand zur Syrupsdicke verdunſtet, Waſſer zuſetzt, wo der Bitterſtoff im harzähnlichen Zuſtande niederfällt. Die Mutterlauge liefert durchs Verdampfen, Löſen des Rückſtandes in Alkohol, neues Verdunſten bis zur Trockne und Aufweichen des Rückſtandes mit Waſſer noch mehr Bitterſtoff, der vom Waſſer nicht aufgenommen wird. Zur weiteren Reinigung wird er dann wieder in Alkohol aufgelöſt, die Auflöſung mit Waſſer gefällt, und dieſes Verfahren mehrmals wiederholt. Ganz rein iſt er aber nur dadurch zu erhalten, daß man den ſo weit gereinigten Bitterſtoff in verdünntem Alkohol auflöſt, die Auflöſung ſo lange mit Bleizuckerlöſ. verſetzt, bis eine kleine abfiltrirte Probe durch Schwefelſ. ſchon eine Spur überſchüſſigen Bleiſalzes erkennen läßt, die trübe Flüſſigkeit mit Waſſer vermiſcht, bis zur Verflüchtigung des Alkohols erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, einen Strom

Schwefelwaſſerſtoffgas ſo lange durchgehen läßt, bis nach ſtarkem Schütteln die Flüſſigkeit bald ſich klärt und mit Schwefelwaſſerſtoff völlig geſättigt iſt, worauf man durch Erwärmen in einer Schale das Schwefelwaſſerſtoffgas entfernt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüſſigkeit bei einer Wärme bis zu 50° R. verdunſtet. Der Bitterſtoff ſcheidet ſich dann in kleinen, undeutlichen, ſäulenförmigen, faſt weißen Kryſtallen aus, zum Theil aber auch auf der Oberfläche der Flüſſigkeit in Form einer Haut. Der ſo erhaltene Bitterſtoff hat einen außerordentlich anhaltend bittern Geſchmack, ſchmilzt bei langſamer Erhitzung in einer Glasröhre, bräunt ſich dann und verkohlt ſich unter Entwicklung eines brenzlich riechenden Dampfes. Er iſt in W. ſchwer, leicht in Alkohol und Äther löslich, wird aber durch lange Einwirkung der Luft auflöslicher in Waſſer. Die Auflöſung röthet Lakmus, wird von allen conc. Säuren, Alkalien und leichtlöslichen Salzen gefällt, desgleichen auch von Gallusaufguß.

Extractum Aconiti. Es wird nach der pr. Ph. auf 2 Wegen dargeſtellt, einmal durch Behandlung des trocknen Krauts mit Alkohol und nachheriges Extrahiren des Rückſtandes mit heißem Waſſer, oder durch Auspreſſen des friſchen Vegetabils und Eindicken des erhaltenen Saftes. Beide Methoden ſind ſchon vorhin, bei Betrachtung der Extracte im Allgemeinen, näher beſchrieben worden. Das erſte Extract hat eine dunkle, ſchwarzgrüne Farbe, einen eigenthümlichen Geruch und einen widerlich bittern reizenden Geſchmack. Das 2te hat eine braungrünliche Farbe, ſcharfen Geruch und ſalzig bittern Geſchmack. Nach der bair. Ph. bereitet, wo zuerſt das friſche Kraut ausgepreßt, dann der ausgepreßte Rückſtand mit ſiedend aufgegoſſenem Waſſer extrahirt, dann Saft und Brühe, nachdem ſie durch Ruhe vom Salze abgeſchieden ſind, eingedickt werden ſollen, löſt ſich das Extract unter Abſetzung eines ſtarken flockigen grünlichgrauen Abſatzes mit brauner Farbe in Waſſer auf. Landerer erhielt durch Ausziehen des wäſſerigen Sturmhut-Extracts mit Alkohol aus 12 Unzen 3½ Unze ſehr ſcharf ſchmeckendes und äußerſt ſtark narkotiſch riechendes Extract.

Aus Geiger's und Heſſe's Verſuchen über die blaublühenden Aconiten, durch welche der Vorzug des A. Napellus vor A. Stoerkeanum beſtätigt wird, geht hervor, daß die Wirkung von 2 verſchiedenen Stoffen abhängt, nehmlich einem ſcharfen flüchtigen, leicht zerſtörbaren und einem nicht ſcharfen, ſowohl im Waſſer, als im Weingeiſt löslichen, der, rein dargeſtellt, ſich als ein Pflanzenalkaloid (Aconitin) verhält, von welchem letztern die eigentlichen narkotiſchen Erſcheinungen bedingt ſind, während der ſcharfe mehr Entzündung erregt. Nur diejenigen blaublühenden Arten von Aconitum, welche divergirende Kapſeln tragen und von Sprengel zu A. Napellus gezogen ſind, beſitzen vorzügliche Schärfe, die aber nur vor und zu Anfang der Blüthenzeit in den Blättern enthalten iſt, und ſich nach und nach verliert, ſobald die Früchte ſich zu bilden anfangen, in welchen ſie dann concentrirt erſcheint. Dieſe Schärfe, welche durch Gartencultur vermindert oder ganz vernichtet werden kann, iſt flüchtiger Natur und beſonders in der Kochhitze leicht

zu zerſtören; ſie hängt vorzüglich dem Chlorophyll ſehr innig an. Der narkotiſche Stoff dagegen, das Aconitin, iſt in der Pflanze noch in höchſter Intenſität vorhanden, wenn (nach der Blüthezeit) längſt alle Schärfe daraus verſchwunden iſt. Die Gegenwart oder Abweſenheit von Schärfe entſcheidet daher nicht über die narkotiſche Wirkung der Pflanze und des Extracts aus derſelben. Ein den ſcharfen und narkotiſchen Stoff zugleich enthaltendes Extract wird nach Geiger (d. Mag. XXXIV. S. 62) erhalten, wenn man das friſche Kraut mit abſ. Alkohol (90—95 proc. Alkohol leiſtet indeſſen dieſelben Dienſte) kalt extrahirt, den Alkohol durch Deſtillation entfernt und den Rückſtand ohne Abſcheidung des grünen Weichharzes (Chlorophylls) bei gelindeſter Wärme zur Extractconſiſtenz verdampft. Auch aus dem getrockneten, aber noch ſehr ſcharfen Kraut kann mit Alkohol ein ähnliches Extract gezogen werden. Bei der Störkeſchen Bereitungsart des Extracts durch Abdampfen des friſch ausgepreßten Safts wird die Schärfe größtentheils zerſtört, und es wirkt alſo bloß nur noch durch ſeinen Gehalt an Alkaloid, d. h. nehmlich dem von ſeinem Chlorophylle befreiten Extracte gleich. Das gummöſe, durch Alkohol von allen darin löslichen Theilen befreite Extract zeigt durchaus keine narkotiſche oder ſonſt giftige Wirkung und iſt darum zweckmäßig von dem Extract zum Arzneigebrauch zu entfernen. Gegen letzteren Vorſchlag iſt jedoch zu erinnern, daß aus dem von Hrn. Dr. Berghes (Annal. d. Pharm. 1832. S. 120) angeſtellten Verſuche hervorgeht, daß das von allen in Alkohol löslichen Subſtanzen befreite, alſo rein gummiartige Extract doch nicht ganz ohne Wirkung iſt, indem es noch brechenerregende Eigenſchaften zeigte.

Das Aconitin läßt ſich, nach Heſſe, aus den Blättern des Aconitum Napellus faſt auf dieſelbe Weiſe, wie das Atropin aus der Rad. Belladonn. darſtellen; nach Geyer wird es aus dem Saft der friſchen Blätter und aus den Früchten auf ähnliche Art, wie das Hyoſciamin (S. Extr. hyosciam. u. Extr. belladonn.) erhalten, und Henry lehrte es nach ſeiner im Journ. d. Ph. Mai 1835 S. 213 gegebenen Anleitung zur Darſtellung der ſalzfähigen organiſchen Salzbaſen aus einem mit Schwefelſäure angeſäuerten Auszug der Aconitpflanze mittelſt Gerbſtoff erhaltenen, mit Kalkerde verſetzten und dann mit Alkohol ausgezogenen Niederſchlag abſcheiden. Das reine Aconitin erſcheint meiſtens als eine farbloſe, durchſichtige, brüchige Maſſe, ſelten in weißen Körnchen kryſtalliſirt oder aus ſeiner Auflöſung in einer Säure mit einem Alkali gefällt, in weißen, bei gelinder Wärme zu einer harzartigen Maſſe ſchmelzenden Flocken. Es iſt geruchlos, ſchmeckt bitter und im unreinen, noch mit dem ſcharfen Stoff verbundenen Zuſtande ſcharf kratzend, wirkt äußerſt giftig und erweitert, ins Auge gebracht, auf kurze Zeit die Pupille; es reagirt ſtark alkaliſch, ſchmilzt in der Wärme, iſt aber nicht flüchtig. An der Luft erleidet es keine Veränderung, verbrennt angezündet mit heller, rußender Flamme ohne Rückſtand, löſt ſich leicht in Alkohol, auch in Äether, erfordert von kaltem Waſſer 150 Theile, von kochendem aber nur 50 Theile zur Auflöſung. Mit Säuren neutraliſirt, bildet es

gummiartige, unkryſtalliſirbare, in W. und Alkohol leichtlösliche, ſehr bitter und ſcharf ſchmeckende und giftige Aconitinſalze, welche durch Alkalien gefällt werden.

Der flüchtige Stoff des Sturmhuts ſcheint ſehr viele Ähnlichkeit mit dem ſcharfen Princip der Anemonen zu haben, indem er eben ſo leicht, wie jenes, an der Luft verändert und in eine Säure umgewandelt zu werden ſcheint. Bei der Deſtillation des friſchen zerquetſchten Krauts mit Waſſer bemerkte man beim Eintritt des Kochens in der Vorlageflaſche einen eigenthümlichen, widerlichen, etwas den Kopf einnehmenden, die Augen afficirenden Geruch, der jedoch bald verſchwand und keine beſonders ſtechende Schärfe beſaß. Die erſte Fraction des Deſtillats, ungefähr 1 Drachme betragend, hatte einen beträchtlich ſcharfen Geſchmack, die nachfolgenden Deſtillate hatten alle den oben angegebenen Geruch, die letzten ſchmeckten aber unbedeutend ſcharf. Übrigens wurde weder ein ätheriſches Öl, noch Säure oder Ammoniak erhalten. Beim Zerſtoßen des friſchen Krauts mit Waſſer verurſachten die Ausdünſtungen dem Arbeiter heftiges Kopfweh, Schwindel, Zittern und Rückenſchmerzen.

Extractum Aloës aquosum. Dieß wird durch Austrocknen des mit kaltem Waſſer bereiteten Auszugs der Aloë, ſo daß ſich das Extract pulvern läßt, dargeſtellt. Es iſt aber nothwendig, daß die gröblich zerſtoßene Aloe mit 4—5 Theilen Waſſer ausgezogen wird; denn bei einer geringern Waſſermenge, etwa bei gleichen Theilen Waſſer, löſt ſich die ganze angewandte Aloe mit Ausnahme der gröbſten Unreinigkeiten vollkommen auf, und erſt, wenn mit mehr Waſſer verdünnt wird, ſcheidet ſich das Harz vollkommen ab. Die Aloe beſteht aus einem eigenthümlichen, bittern Extractivſtoff, dem Aloebitter, Harz, Holzfaſer und Spuren von Gallusſäure und einem ätheriſchen Öl. Das Aloebitter, welches Pfaff rein dargeſtellt hat, indem er die Aloe mit Alkohol auszog, die alkoholiſche Tinktur mit Waſſer verſetzte, den Alkohol abdeſtillirte, die rückſtändige Flüſſigkeit vollends bei gelindem Feuer zur Trockne verdunſtete und den Rückſtand wieder mit Waſſer behandelte, die Auflöſung, welche das reine Bitter enthielt, von dem ausgeſchiedenen Harz abfiltrirte und zur Trockne brachte, erſcheint als eine braunrothe durchſcheinende Maſſe von muſchlig-glänzendem Bruch, unangenehmem und ſtark bitterm Geſchmack, die zerrieben ein gelbes Pulver darſtellte. Das Aloebitter löſt ſich in Waſſer und in verdünntem Alkohol leicht auf, iſt aber in abſolutem Alkohol und Äther kaum löslich. Die gelbe Auflöſung wird durch Alkalien dunkelroth, durch Eiſenoxydſalze dunkelbraun gefärbt, und durch Bleieſſig gefällt. Mit Salpeterſäure liefert es Kohlenſtickſtoffſäure (ſ. Indigo) und bei der trocknen Deſtillation ammoniakaliſche Dämpfe. — Das Aloeextract, welches eigentlich nichts anders iſt, als der Bitterſtoff der Aloe, muß ſich in Waſſer vollkommen klar auflöſen. Es beſitzt heftige purgirende Eigenſchaften. Winkler (Trommsdorfs Neues Journal XXII. St. 1. S. 67) gibt die Bereitungsart eines harzfreien Aloebitters an, die ſich auf die Eigenſchaft der geſättigten Glauberſalzlöſung gründet, aus einer Miſchung von Aloebit-

ter und Aloeharz nur erſteres aufzunehmen. 8 Unzen Aloe und 80 Unzen kryſtalliſirtes Glauberſalz werden mit 130 Unzen deſtillirtem Waſſer unter beſtändigem Umrühren bis zum vollſtändigen Auflöſen der Aloe erhitzt, die Miſchung hierauf 24 Stunden der Ruhe überlaſſen, die Auflöſung nach dieſer Zeit von dem harzigen Rückſtande und dem herauskryſtalliſirten Glauberſalze abfiltrirt, in einer Abrauchſchale im Waſſerbade zur Trockniß verdunſtet (zuletzt ſcheidet ſich faſt die ganze Maſſe des Aloebitters auf der Oberfläche der Salzlauge ab und kann hier zuletzt mittelſt eines Schaumlöffels ſehr leicht hinweggenommen werden), der trockne Rückſtand nach dem Erkalten bis zur Erſchöpfung mit kaltem Alkohol von 82 PC. ausgezogen, das zurückgebliebene Glauberſalz durchs Filter getrennt und der filtrirte alkoholiſche Auszug im Waſſerbade zur Trockne verdunſtet. Zur vollſtändigen Trennung des Aloebitters waren 5 Pfund Alkohol erforderlich. Das gewonnene Aloebitter betrug 26 Drachmen. Das Glauberſalz kann zu einer neuen Arbeit verwendet und der Alkohol durch Deſtillation wieder gewonnen werden. Das ſo erhaltene Aloebitter zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, läßt ſich aber in gut verſtopften Gläſern leicht trocken aufbewahren. Es iſt von höchſt bitterm Geſchmack und ſüßlich extractartigem Geruch, ohne den unangenehmen Nebengeſchmack der Aloe. In Waſſer iſt es ohne den geringſten Rückſtand löslich, auch leicht in Alkohol von 82 PC. Äther wirkt darauf ſchwach auflöſend, mit Ausnahme eines ſehr bittern Geſchmacks. — Das Aloeharz iſt nur mäßig bitter ſchmeckend und von geringerer Wirkſamkeit, als das Aloebitter.

Extractum Angelicae, durch Ausziehen der Angelica-Wurzel mit Alkohol und Waſſer bereitet. Die wirkſamen Beſtandtheile der Angelica beſtehen in einem balſamiſchen Weichharz nebſt einem ätheriſchen Öl. Das Weichharz iſt abgeſondert von den übrigen Stoffen in der Hauptmaſſe, ſchwarzbraun, beim dünnen Überzug röthlichgelb, von ſtarkem Geruch und anfangs mildem, dann brennend gewürzhaftem Geſchmack und von der Conſiſtenz eines dicken Zuckerſafts. Der Extractivſtoff der Angelica bietet nichts beſonderes dar, die Wurzel muß auch Schleimzucker enthalten, da ſie durch Gährung einen ſehr kräftigen Branntwein liefert. Das Extract iſt braun, gelb färbend, von ſtarkem aromatiſchen Geruch und ſehr bitterm Geſchmack.

Extractum Arnicae. Dieß wird nach der Bair. Pharm. aus den getrockneten Blumen mittelſt Ausziehung derſelben mit verdünntem Alkohol dargeſtellt. Die Farbe deſſelben iſt braun, ſtark glänzend, ſein Geſchmack unangenehm kratzend. Die Auflöſung in Waſſer ſetzt einen flockigen Niederſchlag ab. Die Arnicablumen beſtehen aus Harz, einem bitter eckelhaft ſchmeckenden, der Cytiſine (Beſtandtheil des Cytisus Laburnum) ähnlichen Extractivſtoff, einem blauen ätheriſchen Öl, einer gelb färbenden Materie, Eiweißſtoff und Gummi, nebſt Gallusſäure und geringen Antheilen von ſalz-, ſchwefel- und phosphorſauren Salzen. Der Extractivſtoff wird aus dem weingeiſtigen Auszug des Extracts, nachdem die Gallusſäure und die färbende Materie daraus mit Bleizucker niedergeſchlagen, und aus der überſtehenden Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoffgas das Blei entfernt worden, durch Verdunſten

der Auflöſung dargeſtellt. Er hat eine gelbbraune Farbe, einen bitteren, eckelhaften, beißenden Geſchmack, wird aus ſeiner Löſung durch Galläpfelaufguß, ſonſt aber außer dem Bleieſſig von keinem Metallſalz gefällt und ſcheint die brechenerregende Wirkung, die zuweilen die Arnicablumen beſitzen, zu bedingen. Das Harz läßt ſich durch Ausziehen der Blumen mit Äther erhalten; es beſitzt eine gelbe Farbe, den Geruch der Blumen und verbrennt auf Kohlen unter Verbreitung eines weißen aromatiſchen Rauchs.

Nach der preuß. Pharm. ſoll das Extract. arnic. aus der Wurzel mittelſt Extrahiren derſelben mit Alkohol und Waſſer bereitet werden. Die Arnicawurzel enthält als Hauptbeſtandtheil Gerbſtoff, dann ein ſcharfes, grünliches oder bräunliches, ſich in Alkohol mit grünlichbrauner Farbe und mit ranzigem, ſcharfem, etwas bitterem Geſchmack auflöſendes Harz, dann noch Schleim, ein ätheriſches Öl und Holzfaſer. Nach Brandes tritt bei der Bereitung dieſes Extracts der Übelſtand ein, daß wegen des bedeutenden Schleimgehalts der Wurzel beim Vermiſchen des wäſſerigen Auszugs mit dem geiſtigen, eine dickliche, gallertartige, aufgequollene, faſt weiße Maſſe entſteht, welche die Abſonderung der Flüſſigkeit ſehr erſchwert, daher es vorzuziehen iſt, ſtatt des Waſſers nochmals mit Alkohol auszuziehen. Das Extract hat eine dunkelbraune Farbe und einen bitterlichſcharfen, im Schlunde etwas kratzenden Geſchmack.

Extractum Asari. Dieſes Extract war ehemals unter der Benennung Coagulum Asari officinell. Es enthält einen eigenthümlichen Bitterſtoff, der ſich iſolirt darſtellen läßt, wenn man das wäſſerige Decoct der Wurzel von Asarum Europaeum durch Bleizucker fällt, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwaſſerſtoff entfernt, filtrirt zur Syrupsdicke abdampft, den Rückſtand mit Alkohol verſetzt, aufs neue filtrirt und abdampft, wo das Bitter mit eſſigſaurem Kali verbunden erhalten wird. Das Aſarumbitter (Aſarin) iſt extractartig gelblichgrün, von eckelhaft bitterm Geſchmack; ſchon in kleinen Doſen Eckel, in größern Brechen erregend, in Waſſer und Alkohol gleich löslich, und mit Eſſigſäure eine nicht ganz neutrale in Waſſer leicht lösliche Verbindung eingehend. Seine Auflöſung wird durch Bleieſſig und Gallustinctur, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Die Hauptbeſtandtheile der Haſelwurzel ſind: 1.) Ein flüchtiges Öl, das bald in Aſarumhydrat (ſ. Oleum Asari) übergeht, welches ebenfalls brechenerregend wirkt; 2.) ein ſehr ſcharfes fettes Öl; 3.) das eben beſchriebene Aſarumbitter, welches der Citiſine (ſiehe Extr. arnic.) ähnlich iſt, und den wirkſamen Beſtandtheil der Wurzel auszumachen ſcheint; 4.) dann noch Schleim, Salze ꝛc.

Extractum Asparagi. Der eingedickte Spargelſaft beſteht aus einem bitterlichen, durch Bleieſſig fällbaren Extractivſtoff, Zucker, Gummi, Harz, von eigenthümlichem Geruch, Eiweißſtoff, Aſparagin und mehreren Salzen. Das Aſparagin, welches im Spargelſyrup und andern Spargelpräparaten den wirkſamen harntreibenden Beſtandtheil auszumachen ſcheint, findet ſich außer Asparagus acutifolius und A. officinalis auch in Althaea officinalis, Symphytum officinale u. a. m. und wird abgeſondert erhalten,

wenn man den ausgepreßten, filtrirten und zur Saftdicke abgedunſteten Spargelſaft längere Zeit der Ruhe überläßt, wo ſich dann das Aſparagin in waſſerhellen Säulen herauskryſtalliſirt. Es ſcheint aber, daß das Aſparagin in den Pflanzen oder Pflanzentheilen noch nicht fertig gebildet vorkommt, ſondern daß zur Erhaltung deſſelben es nöthig ſey, daß ſowohl die Spargeln, als auch die Eibiſchwurzeln einen Anfang von Zerſetzung erleiden, indem man eine viel größere Ausbeute bekommt, wenn man nach Regimbeau (Journ. d. Pharm. Nov. 34. S. 631) die im Mai geſammelten Turiones asparagi in ein feuchtes Tuch geſchlagen 3—4 Tage in mäßig warmer Luft ſo lange feucht erhalten liegen läßt, bis ſich der unangenehme Gährungsgeruch entwickelt. Man zerſtößt ſie alsdann mit Zuſatz von etwas Waſſer in einem marmornen Mörſer, preßt den Saft durch ein Tuch, erhitzt ihn zur Gerinnung des Eiweißes und Chlorophylls, filtrirt die Flüſſigkeit ab, concentrirt ſie, filtrirt von neuem, verdunſtet bis zur Syrupsconſiſtenz und überläßt die ſo weit eingeengte Flüſſigkeit unter Zuſatz einer kleinen Menge Alkohols einige Tage lang der Ruhe. Nach 12—15 Tagen findet ſich der Boden des Gefäßes mit Kryſtallen bedeckt, die mit kaltem Waſſer oder ſchwachem Alkohol abgewaſchen, reines Aſparagin darſtellen. Auch aus dem Mark der gegohrnen Spargeln erhält man Aſparagin, wenn man daſſelbe mit Waſſer auskocht, den durchgeſeihten Auszug etwas einengt, die gummiartigen Theile mittelſt Alkohols daraus niederſchlägt, die Flüſſigkeit nachher filtrirt, zur Syrupsconſiſtenz abdampft und zum Kryſtalliſiren hinſtellt. Die Entfernung der gummöſen Theile iſt durchaus nothwendig, da das Aſparagin aus einer ſchleimigen Flüſſigkeit nicht kryſtalliſiren kann. Hat man das Decoct bis zur Extractdicke verdampft, ſo behandelt man dieſes nur mit verdünntem Alkohol, indem Alkohol mit dem Gummi auch Aſparagin fällen würde. Die Eibiſchwurzeln geben ebenfalls eine bedeutende Quantität Aſparagin (Althaein), wenn man ſie zerſchnitten und zerquetſcht mit der 4fachen Menge kalten W. ſtehen läßt, dann filtrirt, den Rückſtand noch einmal, wie vorher, behandelt, die vermiſchten Auflöſungen bis zur Hälfte verdampft mit Alkohol verſetzt und weiter, wie vorhin angegeben, verfährt. Das noch unreine Aſparagin wird durch Waſchen, Auflöſen und Umkryſtalliſiren völlig rein erhalten. Es kryſtalliſirt in waſſerhellen, geraden rhombiſchen oder ſechsſeitigen Säulen mit abgeſtumpften Endkanten von 1,519 ſp. G., welche geruchlos ſind, zwiſchen den Zähnen knirſchen, kühlend fade, ſchwach eckelerregend ſchmecken und an der Luft unverändert bleiben. Das Asparagin löſt ſich in 58 Th. kaltem und viel weniger heißem Waſſer; im Alkohol iſt es unlöslich; ſehr verdünnter Alkohol nimmt aber etwas davon auf. Die wäſſerige Auflöſung reagirt ſchwach ſauer und wird kalt weder durch Alkalien, noch durch Metallſalze zerſetzt. Auf glühende Kohlen geworfen, bläht es ſich ſchwammartig auf, verbreitet einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch und hinterläßt eine voluminöſe Kohle. In verſchloſſenen Gefäßen erhitzt liefert es viel Ammoniak. Durch ſtarke Säuren und Baſen wird es in der Wärme in Ammoniak und Aſparaginſäure zerlegt. Das Aſparagin dürfte ſich wahrſcheinlich in faſt allen ſtickſtoffhaltigen Pflanzen und derlei Pflanzentheilen

nach aufgehobenem organiſchen Zuſammenhang durch Selbſtverwandlung in Gegenwart des Waſſers bilden und nichts anderes ſeyn, als aſparaginſaures Ammoniak. Die ſich ſelbſt überlaſſene wäſſerige Aſparaginlöſung geht bald in baſiſches aſparaginſaures Ammoniak über und entwickelt dann auf Zuſatz von Alkalien ſogleich Ammoniak. Nach Liebig's neuer Analyſe ſind die Beſtandtheile des waſſerfreien Aſparagins: 8 At. Kohlenſtoff, 4 At. Stickſtoff, 16 At. Waſſerſtoff, 6 At. Sauerſtoff; und die des kryſtalliſirten: 8 At. Kohlenſtoff, 4 At. Stickſtoff, 20 At. Waſſerſtoff, 8 At. Sauerſtoff. Man kann auch das Aſparagin zuſammengeſetzt anſehen aus einem Doppelatom Ammoniak (2 At. Stickſt., 6 At. Waſſerſtoff) und 1 At. Aſparaginſäure (8 At. Kohlenſt., 2 At. Stickſtoff, 10 At. Waſſerſtoff, 6 At. Sauerſtoff).

Die Aſparaginſäure wird erhalten, wenn man aus dem Aſparagin das Doppelatom Ammoniak durch Kochen desſelben mit überſchüſſigem Barytwaſſer austreibt, den aſparaginſ. Baryt mit überſchüſſiger Schwefelſäure zerſetzt und die filtrirte ſaure Löſung zur Kryſtalliſation befördert. Die Aſparaginſäure bildet mit 2 At. Waſſer weiße ſeidenglänzende geruchloſe Prismen von ſchwach ſäuerlichem, der Schleimſäure ähnlichem Geſchmack und ſaurer Reaction, welche in der Hitze unter Verbreitung eines brenzlich-thieriſchen Geruchs und Entwicklung von Blauſäure und Ammoniak zerſetzt werden und ihr Waſſer nur gegen Baſen ohne Zerſetzung austauſchen können. In Waſſer iſt die Aſparaginſäure ſchwer auflöslich, in Alkohol faſt unlöslich. Die aſparaginſauren Salze erleiden in der Hitze eine Zerſetzung und geben ähnliche Zerſetzungsproducte wie die Säure.

Extractum Angusturae. Das mittelſt Ausziehen durch Alkohol und Waſſer aus der Anguſturarinde dargeſtellte Extract iſt von dunkelbrauner Farbe und bitterm Geſchmack. Es iſt jetzt, da der Anguſturarinde oftmals eine giftige Rinde beigemengt iſt, mit Recht außer Gebrauch gekommen. Saladin (Journ. d. Ch. med. LX, 388) hat gefunden, daß eine bei gewöhnlicher Temperatur mit abſolutem Alkohol bereitete Infuſion von der ächten Anguſturarinde, beim freiwilligen Verdunſten in einer Kälte von — 9° Kryſtalle abſetzte, die aus einem eigenen neutralen Pflanzenſtoff beſtehen, den er Cusparin nennt. In Waſſer iſt das Cusparin nur wenig löslich, auch iſt es im getrockneten Zuſtande im Alkohol ebenfalls nur ſchwierig auflöslich; die Löſung hat einen rein bittern und etwas ſcharfen Geſchmack. Von Chlor, Brom und Jod wird es gefärbt. Verdünnte Säuren löſen es auf, die Alkalien ebenfalls und durch Galläpfelinfuſion wird es aus ſeiner Löſung gefällt. Es ſchmilzt in gelinder Wärme unter Verluſt von 23,09 PC., zerſetzt ſich bei + 133, gibt aber bei der Deſtillation kein Ammoniak. An der Luft bis zu dieſem Grad erhitzt, entzündet es ſich und verbrennt ohne Rückſtand.

Extractum Aurantiorum. Die Bereitung dieſes Extracts kann ſehr zweckmäßig durch bloßes Ausziehen der zerſchnittenen Pomeranzenſchalen mit Waſſer geſchehen, da der wirkſame Beſtandtheil derſelben bloß in einem in W. und Alkohol auflöslichen Extractivſtoff und in einem ätheriſchen Öl

beſteht. Nach der pr. Pharm. ſoll aber die Ausziehung der Pomeranzenſchalen mit Alkohol und Waſſer vorgenommen werden, wo ein braunes, glänzendes, in Waſſer ſich faſt ganz hell löſendes Extract von bitter gewürzhaftem Geſchmack und aromatiſchem Geruch gewonnen wird. Die nicht von dem weißen Mark befreiten Schalen geben zwar mehr Extract, es iſt dann aber ſehr geneigt, wegen des bedeutenden Schleimgehalts zu ſchimmeln und zu verderben.

In dem ſchwammigen Theil der Pomeranzen- und Zitronenſchale, auch in den grünen unreifen Pomeranzen, ſo wie in Fruchtknoten der Blüthe, iſt ein eigenthümlicher Stoff enthalten, den Lebreton, der ihn zuerſt beobachtete und für allgemein in der Familie der Hesperideen verbreitet hält, den Namen Hesperidin gegeben hat. Das Hesperidin ſcheidet ſich nicht ſelten aus der Tinctura corticum Aurantiorum von ſelbſt in kleinen Kryſtallgruppen unrein aus, und Landerer (B. Rep. n. R. 2. B. S. 215) fand, als er mehrere Pfund unreifer Pomeranzen in Alkohol digerirte, viele derſelben mit dieſem Stoff bedeckt, der ſich ſehr leicht von den Früchten trennen ließ. Das Heſperidin wird rein erhalten, indem der ſchwammige Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen von der äußern Haut und dem innern Mark befreit, mit warmen Waſſer ausgezogen, der Auszug erhitzt, und die in demſelben enthaltene Äpfelſäure mit Kalkwaſſer ſaturirt, zur Syrupsdicke verdampft, hierauf mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat verdampft, ſodann der Rückſtand mit der 20fachen Menge verdünnter Eſſigſäure oder Waſſer durch 8 Tage kalt behandelt, und das als weißes, körniges Pulver ausgeſchiedene Hesperidin durch Auflöſen in heißem Waſſer und Kryſtalliſiren gereinigt wird. — Das Hesperidin iſt zwar mit dem Stearopten des Neroliöls verwandt, aber doch in ſeinen Eigenſchaften gänzlich davon verſchieden; dagegen aber zeigte ſich der Abſatz in einer mit Zitronenöl gefüllten Flaſche ganz identiſch mit dem Hesperidin. Im reinen Zuſtande erſcheint das Hesperidin kryſtalliniſch weiß, glänzend geruchlos, bei 87° R. zu einer harzähnlichen, beim Reiben electriſchen Maſſe ſchmelzend, die ſich in ſtärkerer Hitze zerſetzt und auf glühenden Kohlen mit aromatiſchem Geruch und Flamme verbrennt. Es beſitzt einen rein bittern Geſchmack, reagirt weder ſauer noch alkaliſch (röthet jedoch nach Landerer Lakmus), iſt in 60 Th. kochendem Waſſer, nicht aber in kaltem W., dagegen leicht in kochendem Alkohol (kalter nimmt nur wenig davon auf) auflöslich; ätheriſche und fette Öle zeigen keine Einwirkung darauf. Verdünnte Schwefelſäure und Eſſigſäure löſen es leicht auf, unter den Alkalien wird es jedoch nach Landerer bloß von der Ätzlauge aufgelöſt. Concentrirte Salpeterſäure färbt es blutroth, Vitriolſäure roth, Salzſäure grüngelb. Widnmann (B. Rep. XXXII. S. 207) beſchreibt ein Hesperidin von ganz andern Eigenſchaften. Daſſelbe iſt nehmlich in kochendem Waſſer leicht löslich, während es vom Alkohol beinahe gar nicht aufgenommen wird, ſchmeckt nicht bitter, ſondern ſchwach ſüßlich, erfriſchend, von Salpeterſäure wird es nicht roth, ſondern gelb gefärbt, auch röthete es Lakmus ꝛc. Buchner iſt daher der Meinung, daß ſich aus der weingeiſtigen Tinctur unreifer Pomeranzen zwei verſchiedene

Subſtanzen kryſtalliniſch ausſcheiden können, wovon man die eine Heſperidin und die andere Aurantiin nennen könnte.

Extractum Belladonnae. Nach der bair. Ph. wird dieſes Extract aus der im Frühjahr friſch gegrabenen Wurzel der Atrop. Bellad., die man in einem ſteinernen Mörſer zerquetſcht und den Saft davon auspreßt, auf dieſelbe Weiſe wie das Extr. aconit. dargeſtellt. Die preuß. Pharm. läßt es aber nach 2 Methoden aus dem Kraut auf denſelben Wegen wie die beiden Aconitextracte bereiten. Das aus der friſchen Pflanze gezogene Extract iſt dunkelbraun, glänzend, braungelb färbend, von ausgezeichnet ſtarkem narkotiſchen Geruch und ſcharfem widerlichen Geſchmack, im Waſſer mit braungelber Farbe löslich, bildet jedoch einen flockigen Abſatz. Ein ſehr wirkſames Extract bereitet Buchner (Repert. XXI S. 54. 63) aus dem Samen der Belladonna auf die Weiſe, daß er den zerkleinerten Samen entweder zuerſt mit Alkohol auszieht, die erhaltene Tinktur abdampft und hierauf dieſes weingeiſtige Extract durch's Wieder-Auflöſen in Waſſer und Abdampfen von den harzigen und öligen Theilen befreit; oder, was er in pharmaceutiſcher Hinſicht für vortheilhafter hält, daß man den Samen zuerſt mit kaltem Waſſer auszieht, das Infuſum abdampft und dann erſt durch Behandlung mit Alkohol von den eiweißartigen und gummigen Theilen reinigt, die weingeiſtige Auflöſung aber aufs neue zur Extract-Conſiſtenz oder bis zur Trockne abdampft. Dieſes Extract übertrifft an Wirkſamkeit das aus den Blättern bereitete, und da die Samen der Belladonna leicht in hinreichender Menge zu haben ſind, auch durchs Aufbewahren in einem Zeitraum von mehreren Jahren nichts an Wirkſamkeit verlieren, ſo dürfte es auch den Vorzug vor dem nach der bair. Ph. aus den friſchen Wurzeln dargeſtellten Extract verdienen, weil die Wurzeln bald mehr oder weniger holzig ſind und nach dem Alter und Standort in ihrer chemiſchen Conſtitution verſchieden zu ſeyn ſcheinen. Übrigens ſteht das aus der Wurzel bereitete Extract jenem aus den Samen dargeſtellten nur wenig nach.

Die Belladonnapflanze enthält in allen ihren Theilen ein eigenthümliches Pflanzenalkaloid an eine bis jetzt noch nicht beſtimmte Säure gebunden, das erſt durch Geiger, Heſſe und Mein im reinen Zuſtande dargeſtellt worden iſt. Es hat den Namen Atropin erhalten. Das früher von Brandes als ein flüchtiges Alkaloid dargeſtellte Atropin ſcheint ein mit Weinöl, welches wahrſcheinlich im Äther vorhanden war, verbundenes Zerſetzungsproduct der Belladonna geweſen zu ſeyn, dem auch die den meiſten narkotiſchen Pflanzen zukommende charakteriſtiſche Wirkung, die Pupille des Auges zu erweitern, nicht zukam. Nach Mein (Annal. d. Ph. VI, 67) wird das Atropin auf folgende Weiſe dargeſtellt: 24 Theile feingepulverte Radix Belladonnae werden mit 60 Theilen Alkohol von 86—90 PC. 2mal nach einander (am beſten im Verdrängungsapparat) ausgezogen, die vereinigten Auszüge werden dann 24 Stunden lang mit 1 Theil pulvrig trocknem Kalkhydrat in Berührung gebracht und das Gemeng wird öfters geſchüttelt. Das von dem ſtarken Nie-

derſchlag getrennte Filtrat wird tropfenweiſe mit verdünnter Schwefelſäure etwas überſättigt und von dem ſich dabei ausſcheidenden Gyps durch neues Filtriren getrennt. Der Alkohol wird hierauf bis zur Hälfte abdeſtillirt, der Retortenrückſtand mit Hinzufügung von 6 bis 8 Theilen deſt. Waſſers bis zur Verjagung des noch übrigen Alkohols erwärmt, die rückſtändige, wo nöthig, noch einmal filtrirte Flüſſigkeit bis auf 2½—2 Theile eingeengt, und zu derſelben nach dem Erkalten tropfenweiſe, am beſten in flachen Glasgefäßen, ſo lange eine conc. Löſung von kohlenſaurem Kali getröpfelt unter beſtändigem Umrühren, bis ſie ſchmutzig getrübt erſcheint, und dann in Ruhe gelaſſen, wodurch ein gelbliches Harz, welches der Kryſtalliſation des Atropins hinderlich iſt, vorweg abgeſchieden wird. Wenn die ſchwefelſaure atropinhaltige Flüſſigkeit hinreichend eingeengt und nicht zu arm an Atropin war, ſo geſteht ſie hiedurch gallertartig. Man filtrirt die Mutterlauge ab und ſetzt neuerdings kohlenſaure Kalilöſung zu, ſo lange als dadurch Trübung erfolgt. Die bald gerinnende Miſchung zeigt, 12 bis 24 Stunden ſich ſelbſt überlaſſen, nicht ſelten auf ihrer Oberfläche oder in der Maſſe weiße ſternförmige Punkte von Atropin. Beim Durchrühren ſinkt die gallertartige Maſſe ſehr zuſammen, entläßt eine Menge Mutterlauge, von welcher ſie durch Abtröpfeln auf einem Filter und gelindes Preſſen zwiſchen Löſchpapier möglichſt zu befreien iſt. Da das friſchgefällte unreine Atropin durch Auswaſchen viel verliert, wird es zweckmäßiger vorher getrocknet, dann zerrieben, mit Waſſer zu einem Teig angerührt, durch Preſſen zwiſchen Papier die Lauge ſchnell entfernt und der feſte Rückſtand wiederum ausgetrocknet. Das rohe Atropin wird hierauf in ſeinem 5fachen Gew. Alkohol aufgelöſt, die Löſung filtrirt und in ihr 6—8 faches Gewicht deſt. Waſſers gegoſſen, welches ſie entweder ſogleich oder wenigſtens nach Verdampfung des überſchüſſigen Alkohols milchig macht. Bleibt das richtige Verhältniß von Alkohol in der Flüſſigkeit, ſo findet man binnen 12—24 Stunden das Atropin in hellgelben, büſchelförmig zuſammengehäuften Kryſtallen, außerdem aber ſchmutziger und verworrener angeſchoſſen. Die erhaltenen Kryſtalle, noch einmal ſo behandelt wie oben das rohe Atropin, geben ein faſt weißes und regelmäßig kryſtalliſirtes Alkaloid, das man nach dem Abſpühlen mit ein paar Tropfen Waſſer auf Fließpapier trocknet. 12 Unzen der Belladonnawurzel gaben nicht ganz 20 Gran reines Atropin. Man kann zwar auch die Auflöſung des unreinen Atropins in Alkohol mit Thierkohle (Blutlaugenkohle) entfärben und dann durch Abziehen des größten Theils Alkohols beim Erkalten das Atropin kryſtalliſirt oder auf obige Weiſe durch Vermiſchung der geiſtigen Tinktur mit Waſſer rein erhalten; da aber die Thierkohle zerſtörend auf das Atropin wirkt, ſo muß man ſich hüten, zu viel davon zu nehmen, und zu lange zu digeriren. Aus der Mutterlauge und dem Ausſüßungswaſſer der Filter und Kohle erhält man den Reſt des Atropins durch Ausziehen derſelben mit Äther, durch Sättigung des, nach der Wiedergewinnung des Äthers mittelſt Deſtillation bleibenden, Rückſtandes mit Schwefelſäure und Fällen der etwas geſäuerten ſchwefelſ. Atropinlöſung mit conc. kohlenſ. Kalilöſung u. ſ. w. Auf ähnliche Art läßt ſich auch das Atropin aus

den Belladonnablättern, die aber weniger geben, erhalten. Die Samen der Belladonnapflanze dürften wahrſcheinlich die meiſte Ausbeute gewähren.

Das Atropin kryſtalliſirt entweder in büſchelförmig vereinigten farbloſen, ſeidenglänzenden Säulen oder in weißen, ſehr locker zuſammengehäuften Nadeln oder bildet eine farbloſe, durchſichtige glasähnliche Maſſe; iſt luftbeſtändig, ſchwerer als Waſſer, geruchlos, von widerlich bitterem, kratzend ſcharfem, gleichſam metalliſchem Geſchmack, höchſt giftig und wirkt auf die Pupille ſehr erweiternd. Es reagirt ſtark und anhaltend alkaliſch, ſchmilzt in höherer Temperatur, wird aber in ſtärkerer Hitze unter Entwicklung von Ammoniak und narkotiſch giftigen Produkten faſt ganz zerſetzt, eine Stickſtoffkohle zurücklaſſend. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit heller Flamme vollſtändig; es löſt ſich in 200 Th. kaltem in 30 Th. kochendem Waſſer, vorzüglich leicht aber in Alkohol, von dem es 1½ Th. erfordert, und in 25 Th. Äther auf. In Berührung mit Waſſer, ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur, verliert das Atropin nach einiger Zeit ſeine Kryſtalliſationsfähigkeit, verwandelt ſich in einen unkryſtalliſirbaren, in jedem Verhältniß in Waſſer löslichen Körper, von widrig narkotiſchem Geruch, der aber noch eben ſo giftig, wie vorher und durch Bindung an eine Säure, Behandlung mit Thierkohle und Fällung durch ein Alkali, wieder als kryſtalliſirbares Atropin erhalten wird. Von Ätzalkalien, Ätzkalkerde und ſelbſt Bleioxyd wird es in der Kälte wenig, in der Wärme ſchnell ganz zerlegt, von Alaunerdehydrat aber nicht verändert. Verdünnte Salzſäure, Schwefelſäure und Eſſigſäure löſen das Atropin leicht. Durch Neutraliſation verdünnter Säuren mit Atropin erhält man die Atropinſalze, welche in feſtem Zuſtande luftbeſtändig, geruchlos, in flüſſigem oder unreinem Zuſtande an der Luft ſehr veränderlich ſind und widerlich riechen, einen widerlich bittern und ſcharfen Atropingeſchmack haben und giftig wirken. Ihre concentrirten wäſſerigen Auflöſungen werden, beſonders bei vorhandenem Überſchuß ſtarker, wenig flüchtiger Säuren in der Siedhitze des Waſſers ſchnell zerlegt unter Zurücklaſſung von Ammoniakſalzen und einer harzigen Subſtanz. Schwefelſaures, ſalzſaures und eſſigſaures Atropin laſſen ſich in kryſtalliniſcher Geſtalt darſtellen und dieſe Salze können gleich der wäſſerigen Löſung des Atropins zur Erweiterung der Pupille dienen und ſind wegen gänzlichem Mangel reizender Wirkungen in dieſem Bezuge dem Extract bei weitem vorzuziehen. Vorzüglich aber eignen ſich die Atropinſalze als Arzneimitttel, 1 Theil Atropinſalz kommt in ſeiner Wirkung ungefähr 200 Th. Extract oder 600 Th. Kraut gleich. Nach Liebig beſteht das Atropin aus 34 Kohlenſtoff, 23 Waſſerſtoff, 1 Stickſtoff, 6 Sauerſtoff.

Das Belladonnenextract wird am beſten in Pulverform aufbewahrt, da das Atropin durch Einfluß des Waſſers die vorangeführte Veränderung erfährt und der narkotiſche Geruch, den das gewöhnliche Extract beſitzt, eben durch die anfangende Zerſetzung des Atropins bedingt iſt. Übrigens verdient bemerkt zu werden, daß ſchon Ranque und Simon (Berz. Jahresb. IX. S. 218) durch Ausziehung der Belladonnablätter mit Äther, Ausziehung des ätheriſchen Extracts mit Waſſer, Fällung der Auflöſung mit

Bleieſſig, Vermiſchen der Flüſſigkeit mit Magneſia und Extrahiren des entſtandenen Niederſchlags mit Alkohol das Atropin, obwohl nicht völlig rein, dargeſtellt haben. Auch Tilley (ebend. S. 219) ſtellte ebenfalls das Atropin dar, indem er das wäſſerige Belladonnenextract mit Alkohol auszog, das geiſtige Extract wieder in Waſſer löſte, die Auflöſung mit Bittererde behandelte, dieſe mit Alkohol digerirte, und dann durch ein Alkali fällte. Runge ſchlug die wäſſerige Abkochung mit Bleizucker nieder, entfernte das überſchüſſige Blei aus der Flüſſigkeit durch Schwefelſ. und Schwefelwaſſerſtoff, dampfte zur Extractdicke ab und zog mit Alkohol aus. Das nach Abdeſtilliren des Alkohols bleibende geiſtige Extract wurde von neuem mit Liquor anodin. Hoffm. ausgezogen, das geiſtige Fluidum abdeſtillirt und der Rückſtand mit Waſſer ausgezogen, wodurch eine Auflöſung von hellgelber Farbe erhalten wurde, wovon ſchon 1 Tropfen die Pupille bei einer Katze anhaltend erweiterte. In einem nach der alten preuß. Pharmac. bereiteten, ungefähr 1 Jahr alten Belladonnaextract fand Schmidt (Ann. d. Ph. XII. S. 54) eine bedeutende Menge Kryſtalle, welche bei näherer Unterſuchung für Asparagin erkannt wurden. — Die Belladonna enthält übrigens noch viele Salze, Extractivſtoff, Eiweis, Gummi, Satzmehl ꝛc. und die Samen geben durch Auspreſſen ein klares goldgelbes fettes Öl, das, frei von giftigem Stoff, ſelbſt als Speiſeöl dienen kann.

Extractum Berberis. Ein aus den Wurzeln der Berberis vulgaris durch Ausziehen mit kochendem Waſſer, Klarſeihen und Abdampfen des erhaltenen Auszugs dargeſtelltes Extract enthält einen eigenthümlichen, bitteren, gelben Extractiv- oder Farbſtoff, den Buchner (d. Repertor. n. R. 2 B. S. 1) im reinen Zuſtande darſtellte und mit dem Namen Berberin bezeichnete. Da das Berberin ſchon mit gutem Erfolg von Dr. Koch in München als Arzneimittel angewendet worden, ſo ſteht zu erwarten, daß es bald eine Stelle in dem Arzneiſchatz erhalten werde, und ſeine Bereitung in den Apotheken nothwendig ſeyn wird. Um es darzuſtellen, behandelt man das wäſſerige nur bis zur dünnen Extractconſiſtenz abgerauchte Extract der Berberiswurzel zu wiederholtenmalen oder, ſo lange es noch merklich bitter ſchmeckt, mit Alkohol von 82 PC. in der Wärme, deſtillirt von den braungefärbten Tinkturen den größten Theil des Alkohols ab und ſtellt die rückſtändige Flüſſigkeit in einer flachen Schale an einem kühlen Ort in die Ruhe. Nach Verlauf von 24 Stunden finden ſich in derſelben eine Menge gelber fadenartiger Kryſtalle, umgeben von einer braunen ſchmierigen Maſſe, die man durch Preſſen zwiſchen feiner Leinwand und Abwaſchen mit kaltem Waſſer möglichſt abzuſondern ſucht. Dieſe Kryſtalle ſtellen nun das unreine Berberin dar; um es von dem anhängenden Extractivſtoff zu befreien, löſt man daſſelbe in kochendem Waſſer auf, wo beim Erkalten das Berberin in Geſtalt einer ſehr voluminöſen kryſtalliniſchen Maſſe niederfällt, während der daſſelbe verunreinigende Stoff in der Auflöſung bleibt. Wird das ſo gereinigte Berberin wieder ein oder zweimal in kochendem Alkohol aufgelöſt und die Auflöſung heiß filtrirt, ſo erhält man nach dem Erkalten der etwas con-

centrirten Flüſſigkeit das Berberin im reinen Zuſtande, welches auf dem Filtrum zu ſammeln, mit etwas kaltem Alkohol auszuwaſchen und bei gelinder Wärme zu trocknen iſt. Die Mutterlaugen liefern durch einiges Concentriren noch mehr reines Berberin, ſo daß zuletzt beinahe nichts mehr in der Auflöſung bleibt, als eine braune, an der Luft zerfließende Maſſe.

Das reine Berberin erſcheint als ein ſehr lockeres, aus feinen ſeidenartig glänzenden Nadeln beſtehendes, lebhaft hellgelbes Pulver, oder, wenn man eine concentrirte, kochend heiß bereitete, wäſſerige oder alkoholiſche Auflöſung langſam hat erkalten laſſen, in ſtrahlenförmig zuſammengeſetzten, ſeidenartig glänzenden, feinen Prismen. Daſſelbe beſitzt einen ſtarken, reinen und lange anhaltenden bittern Geſchmack, iſt geruchlos und zeigt weder alkaliſche, noch ſaure Eigenſchaften. In kaltem Waſſer iſt das Berberin ſchwer löslich; ein Theil erfordert bei $+ 12°$ 500 Theile Waſſer; dagegen löſt es ſich leicht in kochendem Waſſer auf. Übrigens iſt aber deſſen Farbe ſo intenſiv, daß eine ſehr kleine Menge davon eine bedeutende Quantität einer Flüſſigkeit merklich gelb zu färben im Stande iſt. Die Farbe der verdünnten Auflöſung iſt rein gelb, die der concentrirten gelbbraun. Auch von Alkohol bedarf es bei $+ 12°$ 250 Theile zur Auflöſung, während es von kochendem Alkohol faſt in jedem Verhältniß aufgenommen wird. In Äther, Schwefelalkohol, rectificirtem Steinöl und Steinkohlentheer-Öl iſt es gar nicht, in Lavendel-, Terpentin-, Rosmarin- und Zitronen-Öl wenig löslich. Fette Öle nehmen beim Erwärmen etwas davon auf, wodurch ſich die Farbe derſelben merklich verdunkelt. Vitriolöl löſt es zu einer olivengrünen Flüſſigkeit, indem es zerſtörend darauf einwirkt, auf; verdünnt man die Auflöſung mit Waſſer, ſo entſteht, unter Verſchwinden der Farbe ein dunkelbrauner Niederſchlag, der ſich, wie Moder, verhält. Concentrirte Salpeterſäure wirkt ſehr ſtürmiſch auf das Berberin ein, löſt es mit rother Farbe auf, welche beim Erhitzen nach und nach wieder verſchwindet, und beim Erkalten liefert die Flüſſigkeit reine kryſtalliſirte Sauerkleeſäure. Durch alle diejenigen Säuren, welche das Waſſer ſtark anziehen, wird das Berberin aus ſeiner Löſung niedergeſchlagen; eben ſo wirken auch diejenigen Salze, welche eine große Verwandtſchaft zum Waſſer beſitzen. Doch färben ſich Schwefelſäure und Salpeterſäure etwas roth dabei. Salzſäure, wäſſerige Phosphorſ., Eſſigſäure, die Auflöſungen der Weinſtein-, Trauben-, Zitronen- und Sauerkleeſäure löſen das Berberin unverändert auf und laſſen es beim Verdunſten wieder fallen. Mit Gerbſtoff geht das Berberin eine im Waſſer unlösliche Verbindung ein; denn bringt man die Auflöſungen beider Körper zuſammen, ſo entſteht ſogleich eine braungelbe Trübung und nach kurzer Zeit ein flockiger Niederſchlag von derſelben Farbe. Die Alkalien und mehrere Erden verbinden ſich ebenfalls mit dem Berberin, geben dunkle Auflöſungen damit, woraus auf Zuſatz von Säuren die reine gelbe Farbe des Berberins wieder hervorgerufen wird. Kalilauge mit Berberin gekocht, bildet eine ſpröde, leberbraune, in Waſſer ſehr wenig, in Alkohol leicht lösliche, daraus in kleinen, braunrothen Kryſtallen beim Verdampfen ſich abſcheidende, aus Kali und Berberin beſtehende

Maſſe. Natrum und Ammoniak wirkt auf das Berberin auf ähnliche Weiſe, wie das Kali. Die einfach kohlenſauren Alkalien verdunkeln gleichfalls die Farbe der Berberinlöſung, ſo wie auch die alkaliſch-erdigen Waſſer, von welchen Barytwaſſer nach einigen Stunden einen gelbflockigen Niederſchlag hervorbringt, Kalkwaſſer und Alaunauflöſung aber die Auflöſung weder trüben noch fällen. Die Metallſalze fällen das Berberin meiſt vollſtändig aus ſeinen Löſungen; dieſe Niederſchläge beſitzen eine verſchiedene Farbe, ſind meiſtens in Waſſer unauflöslich und haben ein kryſtalliniſches Ausſehen. Chlor entfärbt das Berberin nur langſam und verwandelt es zuletzt in eine moderartige Subſtanz. In der Wärme wird das Berberin leicht zerſetzt; ſchon bei einer die Temperat. des kochenden Waſſers nur wenig überſteigenden Hitze nimmt es eine röthliche Farbe an, erhält jedoch nach dem Erkalten die urſprüngliche gelbe Farbe zurück. Vor dem Löthrohr färbt es ſich ſchnell roth, dann braun, ſchmilzt, bläht ſich auf, verbreitet einen brenzlichen Geruch, entzündet ſich und hinterläßt eine ſchwer, aber völlig verbrennliche Kohle. In einer Retorte im Ölbade erhitzt, entwickelt es bei + 100 C. Waſſer, bei + 130 färbt es ſich braun, bei + 160 ſchmilzt es; es deſtillirt eine gelbliche brenzliche Flüſſigkeit, bei + 220 bläht es ſich auf und hinterläßt viel metalliſch glänzende Kohle. Das ſcharf ſchmeckende Deſtillat riecht faſt betäubend und reagirt alkaliſch. Das Berberin beſteht aus 33 Atomen Kohlenſtoff, 36 Waſſerſtoff, 2 Stickſtoff und 12 Sauerſtoff. Hinſichtlich ſeiner Form, ſeiner Farbe, ſeines Geſchmacks und ſeiner Reaction auf Alkalien ſcheint es am meiſten Ähnlichkeit mit dem Rhabarbarin zu haben; hinſichtlich ſeiner Conſtitution aber, abgeſehen davon, daß es 2 At. Stickſtoff enthält, möchte es eher einen Platz neben dem Indigo, dem Carmin, dem Lakmus, überhaupt neben den azothaltigen Farbſtoffen behaupten. Das Berberin iſt den Verſuchen Buchners zufolge zum Färben der Seide und der thieriſchen Wolle recht brauchbar.

Nach Herberger (deſſen tabell. Überſ. der chem. Geb. 2. E. Tab. 49) enthält die Berberis-Wurzelrinde noch einen anderen in orangegelben Prismen vom ſchönſten Seidenglanze kryſtalliſirenden Farbſtoff, über welchen er das Nähere bald mitzutheilen gedenkt. Poler (Archiv d. Pharmac. VI. S. 265) hat neben dem Buchner'ſchen Berberin ein Alkaloid in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris gefunden, welches er Oxyacanthin nennt. Außerdem fand er einen Extractivſtoff (durch Umbildung des Berberins entſtanden), Gummi, Weichharz Wachs, Fett, Stärkmehl, Eiweiß, eiſengrünenden Gerbſtoff, eine an das Oxyacanthin gebundene Pflanzenſäure (Äpfelſäure) Riechſtoff, Pflanzenfaſer. Die Aſche enthält phosphorſaure und ſchwefelſaure Kalkerde, etwas Bittererde, Kali und Eiſen. Das Berberin ſtellte er auf die Weiſe dar, daß er die Rinde mit ſtarkem Alkohol erſchöpfte, den filtrirten Auszügen ⅓ deſt. Waſſer zuſetzte und den Alkohol abdeſtillirte, den Rückſtand noch heiß in eine Abdampfſchale goß und ihn über Nacht an einem kühlen Orte ruhig ſtehen ließ. Das Weichharz ſchied ſich ſo an den Wänden und auf der Oberfläche vollſtändig aus. Man ſeihte durch ein wollenes Tuch, dampfte die Flüſſigkeit ein, bis ein Probetropfen beim Erkalten Berberinkry-

ſtalle zeigte, und ließ dann an einem kühlen Ort kryſtalliſiren. Aus der Mutterlauge kann durch weiteres Verdampfen ꝛc. noch mehr Berberin erhalten werden.

Aus der rückſtändigen Flüſſigkeit, aus der ſich das Berberin möglichſt abgeſchieden hat, wird das Oxyacanthin dargeſtellt, wenn man dieſelbe mit der 4 bis 5fachen Menge Waſſer verdünnt und durch kohlenſ. Natrum oder Kali vollſtändig fällt. Man wäſcht den Niederſchlag mit kaltem Waſſer, bis die Waſchwaſſer ſchwach gelblich ablaufen, zerſetzt ihn dann durch verdünnte Schwefelſäure im Überſchuß, entfärbt die ſchwefelſaure Auflöſung durch Thierkohle, fällt dann das Oxyacanthin durch kohlenſaures Natrum, wäſcht den Niederſchlag wieder mit kaltem W., trocknet ihn, löſt ihn in kaltem Alkohol, verdunſtet die filtrirte Flüſſigkeit zur Trockne oder fällt ſie durch Waſſer und trocknet das Oxyacanthin bei gelinder Wärme. Durch kohlenſaures Ammoniak gefällt, erſcheint das Oxyacanthin wohl auch als weißes Hydrat, welches ſich aber während des Trocknens wieder bräunt. Gewöhnlich hängt ihm noch Berberin an, welches ſchwer zu entfernen iſt, da ſelbiges aus der alkoholiſchen Auflöſung durch Thierkohle nicht entfernt wird.

Im reinſten Zuſtande iſt das Oxyacanthin ganz weiß, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt oder, wenn es durch Ätzalkalien gefällt wurde, braun; ſein Geſchmack iſt bitter, etwas beißend. Es kryſtalliſirt ſchwierig; nur wenn man die alkoholiſche Auflöſung mit ſo viel Waſſer verſetzt, daß ſie noch klar bleibt und ſie dann der freiwilligen Verdunſtung überläßt, erhält man eine undeutlich kryſtalliniſche Rinde. Während des Trocknens ſcheint es Sauerſtoff aufzunehmen; im Sonnenlichte färbt es ſich braun. In kaltem Waſſer iſt es faſt unlöslich; mehr löſt kochendes Waſſer auf; Alkohol, ſelbſt verdünnter, löſt es leicht auf, desgleichen iſt es in Äther, auch in fetten und ätheriſchen Ölen aller Art mit Hülfe der Wärme auflöslich. Sämmtliche Auflöſungen reagiren auf Pflanzenfarben deutlich alkaliſch. Aus der Auflöſung in Alkohol bleibt es bei freiwilliger Verdunſtung theils als weißes Pulver zurück, theils bedeckt es die Wände mit einem dünnen, glänzenden, gelben oder bräunlichen, ſich in Blättchen abrollenden Überzuge. Mit den Säuren bildet es Salze, von denen das ſchwefelſaure, ſalzſaure und ſalpeterſaure leichter kryſtalliſiren, als die mit Pflanzenſäuren dargeſtellten. Aus der neutralen Auflöſung des eſſigſauren Oxyacanthins fällt Gallustinktur, Silberſalpeter, Sublimat, Brechweinſtein, Zinnchlorür einen weißen Niederſchlag. Concentrirte Säuren wirken zerlegend auf das Oxyacanthin. An der Flamme entzündet ſich daſſelbe, zerfließt ölartig und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Bei der trocknen Deſtillation gibt es Ammoniak und die übrigen Zerſtörungsprodukte organiſcher Körper, und eine ſtark voluminöſe Kohle bleibt zurück, welche an der Luft ohne Rückſtand verbrennt. Wenn die Darſtellung des Oxyacanthins und Berberins mehr im Großen geſchehen müßte, ſo iſt die Rinde der älteren Äſte vorzüglich dazu zu empfehlen, da dieſe nach 2 Jahren ſchon ziemlich viel Farbſtoff und Alkaloid enthält, und auf dieſe Art der Strauch öfters behauen und lange benutzt werden kann, was er ſehr

gut verträgt, während bei Benutzung der Wurzel, deren Rinde allerdings etwas reicher an Berberin und Alkaloid iſt, der ganze Strauch natürlich verloren geht.

Extractum Bryoniae. Die heftig draſtiſche Wirkſamkeit der Wurzel von Bryonia alba rührt von einem eigenthümlichen bittern Extractivſtoff her, der auch einen Beſtandtheil des aus dem friſchen Saft der Wurzel dargeſtellten Extracts ausmacht. Dieſer Bitterſtoff (Bryonin) wird nach Brandes und Firnhaber (Br. Archiv III. S. 351) erhalten, wenn man die Auszüge der Bryonienwurzel mit Bleizucker fällt, den Niederſchlag abſcheidet, dann mit Waſſer anrührt, durch dieſes Gemenge Schwefelwaſſerſtoffgas bis zur völligen Zerſetzung des Niederſchlags leitet, die Flüſſigkeit von dem entſtandenen Schwefelblei abfiltrirt, zur Trockne abraucht und aus dieſem Rückſtande das Bitter mit abſolutem Alkohol auszieht. Durch mehrmalige Behandlung mit abſolutem Alkohol wird es in reinerem Zuſtande erhalten. Das Bryonin iſt röthlichbraun, auch gelblichweiß, hat einen ſüßlichen Geruch, ſchmeckt anfangs ſüßlich, dann ſtechend und ſtark bitter, wirkt draſtiſch purgirend und giftig, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, löſt ſich in Waſſer und Alkohol und dieſe Löſung röthet Lakmus und wird durch Bleizuckerlöſung, ſo wie durch Gallusaufguß in weißen Flocken gefällt. In Äther iſt es unlöslich; concentrirte Schwefel- und Salpeterſäure löſen es mit verſchiedenen Farben auf. Das Bryonin ähnelt ſehr dem Kathartin, einem in den Sennesblättern enthaltenen Stoff (ſ. Extract. Senn.). Da ſich der Bitterſtoff der Zaunrübe durch wiederholte Waſchungen leicht entfernen läßt, ſo bleibt Stärkmehl (welches die Wurzel in bedeutender Menge enthält und das ehemals unter dem Namen Faecula aronis officinell war) und Holzfaſer als unſchädlicher und nahrhafter Rückſtand.

Extractum Caincae. Aus der Caincawurzel wird das Extract am beſten mit verdünntem Alkohol bereitet, und da 12 Unzen Wurzel gewöhnlich 2 Unzen Extract liefern, ſo entſprechen demnach 10 Gran Extract 1 Drachme der Wurzel. In ihrer Zuſammenſetzung ſoll die Caincawurzel eine große Übereinſtimmung mit der Ipecacuahna zeigen und einen dem Emetin ähnlichen Stoff enthalten. Nees von Eſenbeck gibt als vorzüglich wirkſamen Beſtandtheil dieſer Wurzel einen bittern kratzenden Extractivſtoff und ein ſcharfes aromatiſches mit ätheriſchem Öl verbundenes Weichharz an. Der eigentlich wirkſame Beſtandtheil der Wurzel iſt aber ſpäter als eine eigenthümliche Säure Caincaſäure erkannt worden; ſie wird erhalten, wenn man das alkoholiſche Extract in Waſſer auflöſt, das Filtrat mit Kalkmilch, oder beſſer mit Chlorcalcium und Ätzammoniak unter beſtändigem Umrühren bis zum gänzlichen Verſchwinden des bittern Geſchmacks fällt, die gefällte baſiſche caincaſaure Kalkerde durch Kochen mit Sauerkleeſäure und Alkohol zerſetzt, und das heiße Filtrat durch Abkühlen kryſtalliſirt. Die Caincaſäure iſt luftbeſtändig, ſelbſt bei dem Kochpunct des Waſſers unveränderlich, farblos, geruchlos, ſchmeckt erſt mild, dann ſtark aromatiſch bitter, und endlich entſteht ein Zuſammenſchnüren des Schlundes. Sie iſt in ohngefähr 600 Th.

Waſſer und in eben ſo viel Äther auflöslich; Alkohol löſt ſie aber leicht auf. Die Alkalilöſungen nehmen ſie leicht auf; ſie bildet mit Ammoniak, Baryt- und Kalkwaſſer ſehr bittere in Alkohol lösliche Verbindungen, aus welchen ſtärkere Säuren die Caincaſäure abſcheiden. Salzſäure verwandelt ſie ſchon in der Kälte nach einiger Zeit in eine Gallerte, die beim Verdünnen mit Waſſer in bittern Flocken niederfällt. Eſſigſäure löſt ſie ohne Zerſetzung auf, Vitriolöl verwandelt ſie aber in Kohle. In ſtarker Hitze wird ſie zum Theil verkohlt, zum Theil ſublimirt ſie ſich zu einer kryſtalliniſchen, nicht bitter ſchmeckenden Subſtanz.

Extractum Calami. Die Kalmuswurzel wird zur Darſtellung des Extracts mit verdünntem Alkohol extrahirt und der geklärte Auszug zur Extractdicke gebracht. Das Extract beſitzt eine ſchwarz röthlich braune Farbe, den Geruch der Wurzel und einen aromatiſch bittern, brennenden Geſchmack. Durch Zerſtampfen der Wurzel mit Waſſer ſcheidet ſich eine Art Stärkmehl ab, welches ſich dem Inulin anreiht und im ſiedenden Waſſer größtentheils auflöslich iſt, beim Erkalten aber niederfällt und eine rothe Farbe annimmt. Von dieſem Stoff ſcheint das Röthlichwerden der Kalmuswurzel beim Trocknen, ſo wie die leichte Trübung des im heißen Zuſtande ganz hellen Aufguſſes der Kalmuswurzel herzurühren. Die Wurzel enthält ferner einen ſüßlich ſcharfen, zuletzt bitter ſchmeckenden Extractivſtoff, ein ſchmieriges ſcharfes Harz und ein den Geruch des Kalmus im ausgezeichneten Grade beſitzendes ätheriſches Öl.

Extractum Calendulae. Dieſes Extract wird aus der blühenden Pflanze nach der Weiſe, wie das Extr. aconit. dargeſtellt. Es iſt von ſchwarzgrünlicher Farbe, kaum merklichem Geruch, aber bitterm Geſchmack und löſt ſich mit grüner Farbe etwas trüb in Waſſer auf. Der vorwaltende Beſtandtheil der Calendula iſt ein bitterer Extractivſtoff Calendulin und äpfel- und phosphorſaure Salze. Der narkotiſche Geruch der friſchen Pflanze verſchwindet beim Trocknen. — Das Calendulin ſcheint eine dem Kleber analoge Subſtanz zu ſeyn. Es wird erhalten, wenn man das alkoholiſche Extract mit Waſſer behandelt, dann den Rückſtand mit Äther auszieht, wo es als eine weißgelbliche, durchſcheinende, geruch- und geſchmackloſe Maſſe zurückbleibt. Dieſe ſchwillt in Waſſer zu einer häutigen, zähen, ſehr klebenden Maſſe und dann zu einer Gallerte auf. Alkohol löſt das Calendulin leicht auf, auch wäſſerige Alkalien, ſo wie concentr. Eſſigſäure. Äther und Öle haben keine Einwirkung darauf; es wird aber, ſo lange es noch mit den übrigen Beſtandtheilen der Calendula in Verbindung ſteht, von Waſſer aufgelöſt und liefert eine in der Kälte gelatiniſirende Löſung.

Flügel, Landgerichtsdiener in Kiſſingen, (Summarium des Neueſten aus der in- und ausl. Medicin VII. S. 357) bereitet aus den Blüthen der Ringelblume einen Liquor, der die Kraft beſitzt, das Blut zu ſtillen und die Heilung der Wunden zu beſchleunigen, auf folgende Weiſe: Die goldgelben Blüthen der ganz aufgegangenen Calendula offic. werden, ſowie ſie friſch

abgepflückt ſind, in ein langes oder wenigſtens dünnes, 4—8 Unzen haltendes Medicinglas gebracht, dieſes damit gefüllt, ohne allen Zuſatz und ohne dieſe Blüthen feſt einzudrücken, und daſſelbe mit einem guten, durch Bindfaden befeſtigten Korkſtöpſel ſo verwahrt, daß dieſer nicht durch eine Gasentwickelung herausſpringen kann. Die gefüllten Gläſer werden in dem Garten frei und ſo an die Äſte der Bäume gehängt, daß die Sonne den Tag hindurch ſo viel als möglich auf dieſelben wirken kann, und bleiben auch ſo lange da hängen, als dieſe noch wirkſam iſt, und es nicht friert. Die Sonne zieht aus den Calendulablüthen eine ſich unten im Glaſe anſetzende Feuchtigkeit, den Liq. Calend., welche von Zeit zu Zeit abgegoſſen und wohl verſtopft aufbewahrt werden muß. Nachdem die Blüthen ganz nach und nach zu Boden gefallen, nimmt man ſie aus dem Glaſe und drückt ſie gelind aus, um allen Liquor zu gewinnen. Derſelbe iſt trübe und hat nebſt adſtringirendem, ſcharfem und bitterm Geſchmack den eigenthümlichen Calendulageruch, iſt aber dabei etwas klebrigſchleimig, ſetzt einen grauen Bodenſatz ab, wird, in der Wärme aufbewahrt, leicht auf ſeiner Oberfläche ſchimmlig, nach längerer Zeit aber ganz waſſerhell, und ſeine Oberfläche überzieht ein weißgelblicher, kleienartiger Stoff (Calendulin). Man gießt dieſen Liquor in die Wunde, wo die Blutung ſogleich ſteht, drückt die Wunde zuſammen und verbindet ſie mit von Liquor benetzten Compreſſen, wo die Wunde ſchnell heilt.

Extractum Cardui benedicti. Es wird, wie das Extract. absynth., entweder durch Ausziehen des friſchen Krauts mit heißem Waſſer oder durch Auskochen der blühenden Pflanze mit Waſſer bereitet. Es iſt von grünlicher Farbe, zeigt ſich nach einiger Zeit körnig und läßt Salzkryſtalle in ſeiner Miſchung bemerken, hat einen ausgezeichnet bitter ſalzigen Geſchmack und löſt ſich mit grünlicher Farbe in Waſſer. Zur Extractbereitung iſt die Cardobenediktenpflanze am tauglichſten zur Zeit der Eröffnung der Blume und es iſt die auf ſandigem und magerm, aber der Einwirkung des Sonnenlichts ſehr ausgeſetztem Boden gewachſene Pflanze zu wählen. Der vorwaltende Beſtandtheil des Card. bened. iſt bitterer Extractivſtoff, dann ein nicht unbedeutender Gehalt an Salzen, als Salpeter, Digeſtivſalz, ſchwefelſaures Kali, Gyps, eſſigſaures Kali u. a. m. Letzteres Salz iſt Urſache, daß das Extract die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Der Extractivſtoff kann nach Morin wie das Menyathin (S. Extr. trifol. fibr.) als eine gelbbräunliche, luftbeſtändige, ſehr bittere, in kaltem ſchwer, in heißem W., im Alkohol und Äther leicht lösliche Maſſe erhalten werden.

Extractum Cascarillae. Die Cascarillrinde muß zur Bereitung des Extracts wiederholt mit Waſſer ausgekocht werden, indem auch die 6te Abkochung noch ziemlich ſtarken Geruch und Geſchmack zeigt. Gegen das Ende der Abdampfung der Abkochungen iſt nur gelinde Wärme anzuwenden, indem ſonſt ein großer Theil der aufgelöſten Stoffe ſich als unauflöslich abſcheidet. Das Extract iſt braun von Farbe und hat einen bitteren aromatiſchen Geſchmack; die Auflöſung in Waſſer iſt trüb.

Nach Trommsdorff (d. Journ. n. R. XXVI. St. 2. S. 130) enthält die Caſcarill-Rinde: ätheriſches Öl, 2 verſchiedene Harze, von denen das eine in Äther auflöslich, das andere dagegen darin unauflöslich iſt und ſauer reagirt, eine Spur Gallusſäure, Schleim, pflanzenſaure Salze mit Kali- und Kalkbaſis, holzige Theile. Die Abkochung der Rinde und das Extract enthalten eine nicht unbedeutende Menge gewürzhafter Harztheile, welche durch Vermittlung des Bitterſtoffs und Schleims mit ausgezogen werden. Die Trübung bei Auflöſung des Extracts in Waſſer und bei der Verdunſtung der Auflöſung rührt keineswegs bloß vom gebildeten Extractabſatz, ſondern auch von Ausſcheidung des Harzes her. Bereitet man das Extract nach der alten Würtemb. Pharmac., indem man erſt die Rinde mit Alkohol, dann mit Waſſer extrahirt, nachher beide Auszüge vermiſcht und abdunſtet, ſo erhält man ein ſehr harzreiches, ſich aber nur ſehr unvollſtändig in Waſſer löſendes Extract.

Das Cascarillbitter wird rein dargeſtellt, wenn das durch Auskochen der Rinde mit W. erhaltene Extract durch Niederſchlagung mit Alkohol von Schleim befreit, die Flüſſigkeit durch Verdunſten unter öfterm Waſſerzuſatz, Filtriren und mehrmalige Wiederholung dieſer Operation vom Harz befreit und endlich eingedampft wird. Seine Farbe iſt dunkelhoniggelb; es zieht ſich in Fäden, es trocknet zwar in der Wärme aus, nimmt aber an der Luft wieder Feuchtigkeit auf, löſt ſich klar in Waſſer auf und beſitzt einen bittern ſalzigen Geſchmack, der nur dann aromatiſch iſt, wenn es noch harzige Theile enthält, in welchem Fall es auch, in Waſſer gelöſt, etwas Harz abſetzt.

Die beiden Harze werden erhalten, wenn man den mit Alkohol gemachten Caſcarillenrindeauszug nach Abdeſtilliren des Alkohols wiederholt unter Waſſerzuſatz abdampft, das ſich abſcheidende Harzgemiſch mit heißem Waſſer auswäſcht und im Waſſerbade austrocknet. Es hat eine gelbbraune Farbe und iſt zerreiblich. Durch Äther, welchen man gelinde erwärmt, damit unter Schütteln in Berührung ſetzt, erfolgt eine Scheidung in 2 Harze, von denen das in Äther gelöſte beim Verdunſten deſſelben im feſten ſpröden Zuſtande zurückbleibt und ſich durch ſeinen angenehm aromatiſchen, etwas moſchusartigen Geruch auszeichnet. Das in Äther unlösliche Harz iſt braun, zerrieben ein zimmtbraunes Pulver darſtellend, geruchlos, auch ohne merklichen Geſchmack. Beim Schmelzen verbreitet es kaum entfernt nach Cascarille, eher nach Colophon riechende, entzündliche Dämpfe und hinterläßt beim Verbrennen kaum eine Spur Aſche.

Extractum Centauri minoris. Dieſes Extract wird auf gleiche Weiſe wie das Extr. absynth. dargeſtellt. Es iſt von grünlichbrauner Farbe, von ſalzig bitterm Geſchmack, im Waſſer mit braungelber Farbe löslich. Die Tauſendgüldenkrautpflanze hat zum vorwaltenden Beſtandtheil einen der Gentiana ähnlichen bittern Extractivſtoff, enthält aber auch einen ſcharfen Stoff, der ſich zwar nicht durch Geruch und Geſchmack erkennen läßt, den aber Hermbſtädt (Anleit. zur Zergliederung der Vegetabilien 1807. S. 50) als

er eine Portion des Krauts, mit wenigem Waſſer vermengt, der Deſtillation unterworfen hatte, durch die Ätzbarkeit des Deſtillats entdeckte.

Extractum Chamomillae vulgaris. Nach der bair. Pharmac. bereitet man es durch Auskochen der Kamillenblumen und gewinnt zugleich das deſtillirte Waſſer, wenn man 9 Theile Waſſer aufgießt und 4 davon überzieht. Man kann es aber auch durch Ausziehen der Blumen oder des Pulvers, welches von den getrockneten durchs Abſieben abfällt, mit heißem Waſſer darſtellen, und auf letztere Weiſe wird es kräftiger erhalten. Es beſitzt eine braunſchwarze, matt glänzende Farbe, riecht wie die Blumen, hat einen ſehr bitter gewürzhaften Geſchmack und iſt in W. mit bräunlicher Farbe leicht löslich. Vorwaltende Beſtandtheile der Kamillen ſind ein blaues, dickliches, ätheriſches Öl und ein bitterer Extractivſtoff.

Extractum Chelidonii wird aus den zerquetſchten blühenden Pflanzen des Chelidonium majus, nach Art der narkotiſchen Extracte bereitet. Die Farbe dieſes Extracts iſt grünlichbraun, ſein Geruch und Geſchmack iſt ſcharf; es löſt ſich vollkommen in Waſſer auf und ſetzt nur wenige Flocken ab. Die Schöllkrautpflanze enthält zum vorwaltenden Beſtandtheil eine flüchtige Schärfe, ein ſcharfes Harz, einen bittern Extractivſtoff, Salpeter und andere Salze.

Extractum Chinae. Zur Darſtellung des Chinaextracts eignet ſich die von Landerer empfohlene Methode am beſten. Man digerire 1 Theil gröblich geſtoßene China mit 4 Th. verdünntem Alkohol 2 — 3 Tage lang und koche ſie alsdann in einer Deſtillirblaſe, noch 6 Th. Waſſer zuſetzend, nach Aufſetzung eines Helms und Anfügung einer Vorlage einige Stunden lang, ſeihe hierauf die Flüſſigkeit ab und preſſe die rückſtändige China aus. Der Rückſtand wird dann noch 3 bis 4mal, jedesmal mit 3 Th. Waſſer ausgekocht, und zuletzt die Rinde ſtark ausgepreßt. Von dem alkoholhaltigen Auszuge ziehe man den Alkohol durch Deſtillation über und gieße die zurückbleibende Brühe zum wäßrigen Abſud, laſſe die Flüſſigkeit ruhig ſtehen und ſuche durch langſames Abgießen und öfteres Coliren allen Abſatz zu entfernen, hierauf dampfe man den reinen Auszug in einem blanken kupfernen Keſſel bei der möglichſt geringen Wärme zur ſteifen Extractdicke ab. Dampft man die China-Auszüge in einem zinnernen Keſſel ab, ſo wird die Farbe des Extracts graubraun wegen der Bildung des Zinntannats (gerbſtoffſaures Zinn), während der Chinaabſud auf das Kupfer keine Einwirkung ausübt. Wird die während des Einkochens ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit bildende Haut (oxydirter Extractivſtoff) mit einem porcellanenen Seihlöffel öfters abgenommen, ſo erhält man ein beinahe vollkommen lösliches Extract. Eiſerne Gefäße und dergleichen Spatel müſſen ebenfalls bei Behandlung der Chinaauszüge vermieden werden, da ſich dieſelben ſonſt durch das entſtehende gerbſtoffſaure Eiſen ſchwarz färben würden. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Chinaextract iſt von pechartig glänzend brauner Farbe, in

dünnen Lagen braunroth, ebenſo auch abfärbend, von ausgezeichnetem Chinageruch und ſtarkem adſtringirend bitterm Geſchmack, im Waſſer mit rothbrauner Farbe löslich, ohne einen ſtarken Abſatz zu bilden. Die Auflöſung röthet das Lakmuspapier ziemlich ſtark. — Nach Boullay können durch kaltes Waſſer mittelſt der Verdrängungsmethode der China alle auflöslichen Stoffe entzogen werden, wozu auf 1 Th. China 6 Th. Waſſer erforderlich ſind. Es kommt bisweilen ein Chinaextract im Handel vor, welches aus England gebracht wird und ſeiner Vortrefflichkeit wegen ſehr geſchätzt iſt. Es iſt von dicklicher Conſiſtenz, dunkler Farbe, durchſichtig und ſoll, wie vermuthet wird, in Amerika aus der friſchen Rinde gezogen und bei Sonnenwärme an der Luft eingedickt werden. Es iſt im Munde ſehr auflöslich, iſt frei von allem Brenzlichen, von reinem Chinageruch und Geſchmack und gibt mit Waſſer eine Auflöſung, die alle Eigenſchaften einer Abkochung der beſten China zeigt. So bereitete auch Joseph de Jussieu (Beilage zu Skeete's Erf. über die röhrichte und rothe peruv. Rinde 1787. S. 347) bei ſeiner Anweſenheit zu Coxa das Extract aus der friſchen Rinde, welches, als es über 40 Jahr alt hernach in Europa angewendet wurde, die beſte Rinde an Wirkſamkeit übertraf. Später nach dem Untergang des Rindenhandels von Huanuco bereitete ein Engländer daſelbſt ein Chinaextract und brachte es nach London. Dieſes Extract wurde ganz vortrefflich gefunden und enthielt ein Aroma, das dem in Europa verfertigten ganz abgeht. Durch Einführung des Chinins wurde es aber bald wieder verdrängt und iſt jetzt ganz aus dem Handel verſchwunden.

Außer den Chinaalkaloiden und der Chinaſäure finden ſich in der Chinarinde noch folgende nähere Beſtandtheile: Eine fette Materie von grüner Farbe, ein rother in Waſſer faſt unauflöslicher Farbſtoff (Hartharz), Gerbſtoff, Tanningenſäure, ein gelber Farbſtoff, chinaſaurer Kalk, Gummi und Stärkmehl. Da die Chinaalkaloide und ihre Verbindungen mit Säuren, ſo wie die Chinaſäure und der chinaſaure Kalk ſchon unter dem Artikel Chinaalkaloide eine Stelle gefunden haben, und über den Gerbſtoff und die Tanningenſäure das Weitere bei Betrachtung des Gerbſtoffs (Tannicum) erwähnt werden wird, ſo iſt hier nur noch einiges von den übrigen Beſtandtheilen anzuführen. Die fette Materie ſcheidet ſich beim Verdunſten des alkoholhaltigen Auszugs der China theils an den Wänden des Gefäßes, theils in der Flüſſigkeit ſchwimmend aus. Sie ſcheint ihre grüne Farbe dem Chlorophyll zu verdanken, da der aus der Königschinarinde gezogene fette Stoff farblos erſcheint. Der rothe Farbſtoff bleibt mit den übrigen in Alkohol aufgelöſten Stoffen vermengt beim Verdunſten des Alkohols zurück. Durch Behandlung des geiſtigen Chinaextracts mit heißem Waſſer, welches mit Salzſäure leicht angeſäuert iſt, werden die auflöslichen Stoffe entfernt, und das Harz wird rein gewonnen. In dieſem Zuſtande erſcheint es mit rothbrauner Farbe, iſt geruchlos und ohne Geſchmack, löſt ſich leicht in Alkohol, beſonders in der Wärme, wird aber von Äther und Waſſer nur wenig angegriffen. Wird es aus ſeiner Auflöſung in Ätzalkalien

durch eine Säure gefällt, ſo hat jetzt ſeine Auflöſung in Alkohol, wenn man etwas Säure zuſetzt, die Eigenſchaft, den thieriſchen Leim zu fällen. Dieſem Harze kommt übrigens auch die Eigenſchaft zu, den Brechweinſtein zu fällen, wenn ſeine Auflöſung in Alkohol mit einer Auflöſung deſſelben verſetzt wird. Die Abkochung der Chinarinde enthält außer den chinaſauren Alkaloiden, etwas fetten Stoff, Chinaroth, Gerbſtoff, Gummi, Stärkmehl und chinaſauren Kalk. Beim Erkalten fällt die Verbindung des Gerbſtoffs mit dem Stärkmehl, da ſie nur in heißem Waſſer löslich iſt, nieder, zugleich ſcheidet ſich auch ein Antheil des Alkaloids mit dem Chinaroth und der fetten Subſtanz ab. Ein Theil der Chinaalkaloide bleibt auch mit dem Harz verbunden in der Chinarinde zurück. Ein Säurezuſatz macht die Chinaabkochungen reichhaltiger an Alkaloid, darf aber bei Bereitung des Extracts nicht ſtatt finden.

Das **Extractum Chinae frigide paratum** wird erhalten, wenn man gröblich geſtoßene Chinarinde mit möglichſt wenig Waſſer zum flüſſigen Brei anrührt, denſelben nach 24ſtündigem Stehen auspreßt und die Operation noch 2 bis 3mal wiederholt. Die ſämmtlichen Flüſſigkeiten werden klar geſeiht, dann aufs Feuer gebracht und ſo weit abgedampft, daß die erkaltete Flüſſigkeit ſich noch bequem filtriren läßt. Hierauf wird das Filtrat zur dünnen Extractconſiſtenz eingedampft, nach dem Erkalten in deſtill. W. gelöſt, durch Abſetzenlaſſen geklärt, filtrirt und wieder eingedampft. Das Extract beſitzt eine braune Farbe und gibt mit W. eine klare rothbraune Löſung, aus welcher ſich nach einiger Zeit kryſtalliſirter chinaſaurer Kalk abſetzt. Es enthält nur wenig Alkaloidſalz, und diejenigen Chinaſorten, welche das wenigſte Alkaloid enthalten, geben das klarſte Extract. Vetter (Trommsd. n. J. XXV. 1. Abth. S. 237) fand jedoch in 4 Unzen eines 4 Jahre alten Extr. chin. frig. par. ¼ Unze kryſtalliſirtes Cinchonin- und Chininſalz.

Die wäſſerigen Auszüge guter Chinarinden werden von Galläpfelaufguß niedergeſchlagen; mit Brechweinſtein erfolgt ein reichlicher, flockiger, weißgelblicher Niederſchlag, aber auch mit Leimauflöſung erfolgt ein ſichtlicher, jedoch geringerer Niederſchlag, mit kleeſ. Kali gleichfalls Niederſchlag. In den beſten Chinaſorten prädominirt die Chinaſäure, daher auch dieſelben Lakmus röthen.

Extractum Cocculi Indici. Das ſowohl mit Waſſer als mit Alkohol aus den Kokkelskörnern dargeſtellte Extract enthält zum Hauptbeſtandtheil einen eigenthümlichen narkotiſch giftig wirkenden Stoff (Pikrotoxin), der als Arzneimittel angewendet wird und daher in den Apotheken vorräthig gehalten werden muß. Dieſer Stoff iſt aber nur in den von der Hülle befreiten Kokkelskörnern enthalten in Vereinigung mit Harz, Gummi, einer ſauern fetten Materie, einer wachsartigen fetten Subſtanz, riechendem Stoff, Äpfelſäure, dem Mecus ähnlicher Materie, Stärkmehl, Holzfaſer, Salpeter, Digeſtivſalz. Dagegen enthalten die Hüllen ein neues kryſtalliſirbares Alkaloid, Menispermin; dann einen ebenfalls kryſtalliſirbaren flüchtigen, mit

dem Menispermin iſomeriſchen, aber nicht baſiſchen Körper, Paramenispermin; eine dieſe beiden Stoffe begleitende, unkryſtalliſirbare, harzartige, alkaloidiſche gelbe Materie und eine braune unkryſtalliſirbare Säure Unterpikrotoxinſäure nebſt Wachs, fetter Materie und andere indifferente Stoffe mehr. — Das Pikrotoxin ſcheidet ſich ſchon durch bloßes Verdampfen der Abkochung von Kokkelskörnern in Kryſtallen aber unrein ab, wird aber nach Wittſtock rein dargeſtellt, indem man die entſchalten Kokkelskörner durch vorläufiges Auspreſſen von fettem Öle möglichſt befreit, den Rückſtand 3mal mit Alkohol von 0,835 auszieht, den Alkohol abzieht, den Rückſtand in Waſſer aufnimmt, das Öl entfernt, filtrirt, durch Verdampfen das Filtrat kryſtalliſirt und die erhaltenen Kryſtalle durch wiederholtes Auflöſen in verdünntem Alkohol und Verdampfen reinigt. Man kann auch die ohne zuvorige Abſonderung der Hüllen zerſtoſſenen Kokkelskörner mit kochendem Alkohol extrahiren, von dem erhaltenen Auszug den Alkohol abdeſtilliren, das rückſtändige Extract mit kochendem Waſſer behandeln, welches das Pikrotoxin aufnimmt, die Flüſſigkeit ſchwach anſäuern und das Pikrotoxin durch Erkalten herauskryſtalliſiren laſſen. — Das Pikrotoxin kryſtalliſirt in weißen langen dicken prismatiſchen Nadeln oder auch in durchſichtigen 4ſeitigen Säulen, iſt luftbeſtändig, geruchlos, ſchmeckt außerordentlich bitter und wirkt ſehr giftig. In der Hitze wird es ohne zu ſchmelzen zerſtört; es erfordert zur Auflöſung 25 Th. kochenden Waſſers und 150 Th. W. von 14°, kryſtalliſirt daher aus ſeiner heißen Auflöſung beim Erkalten derſelben größtentheils wieder heraus. Vorzüglich leicht iſt es in Äther löslich, ſo wie in Alkohol; die Auflöſungen ſind weder ſauer noch alkaliſch und werden durch Metallſalze und Gallusaufguß nicht gefällt. Concentrirte Säuren zerſtören das Pikrotoxin; Salpeterſäure verwandelt es in Sauerkleeſäure. Es iſt nicht fähig mit den Säuren eine ſalzartige Verbindung eingehen zu können, auch ſcheint durch keine Säure, außer der Eſſigſäure, ſeine Auflöslichkeit in Waſſer befördert zu werden. Die Alkalien befördern dagegen die Auflöſung des Pikrotoxin in Waſſer; fügt man eine Säure zur alkaliſchen Löſung, ſo ſcheidet ſich das Pikrotoxin unverändert daraus ab. Wirken jedoch die Alkalien im concentrirten Zuſtande und mit Zuziehung geringer Erhitzung auf das Pikrotoxin, ſo erfolgt vollſtändige Veränderung deſſelben unter Bildung einer orangegelben Materie, welche durch das Alkali auflöslich gemacht iſt, und ſich durch Säuren in Geſtalt eines braunen Pulvers daraus abſcheiden läßt. Mit Alkaloiden vermag das Pikrotoxin kryſtalliſirbare Verbindungen einzugehen, worin es Säureſtelle zu vertreten ſcheint. Es beſteht nach Pelletier und Couerbe aus 12 At. Kohlenſtoff, 14 At. Waſſerſtoff, 5 At. Sauerſtoff.

Das Menispermin und die übrigen in den Hüllen befindlichen Stoffe werden erhalten, wenn man die gröblich gepulverten Hülſen mit kochendem Alkohol auszieht, von dem heiß filtrirten Auszug das beim Erkalten niederfallende Harz abſondert, dann den Alkohol durch Deſtillation trennt und das zurückbleibende Extract von ſalbenartiger Conſiſtenz mit Waſſer auswäſcht,

welches daraus eine ſaure Materie auflöſt. Der gewaſchene Rückſtand wird hierauf mit ſchwach geſäuertem Waſſer ausgezogen, die erhaltene bräunliche Flüſſigkeit mit Ammoniak gefällt und dadurch ein graulich gelber harziger Niederſchlag, beſtehend aus der gelben alkaloidiſchen Materie, dem Menispermin und dem Paramenispermin, erhalten. Durch Behandlung mit kaltem Alkohol entzieht man ihm nun zuerſt die gelbe Materie, löſt dann daraus mittelſt Äther das Menispermin und bringt dieſes durch Verdunſten des ätheriſchen Auszugs in Kryſtalle. Was der Äther unaufgelöſt zurückgelaſſen hat, iſt Paramenispermin, welches ſich jetzt noch in ſchleimiger Geſtalt darſtellt; man braucht es aber nur in abſolut. Alkohol aufzulöſen und in einem Trockenſchrank bei 45° zu verdampfen, um es ebenfalls kryſtalliſirt zu bekommen. Das Menispermin iſt weiß, undurchſichtig, kryſtalliſirt in 4ſeitigen Prismen, hat keinen Geſchmack, ſcheint keine auffallende Wirkung auf den Organismus zu haben, ſchmilzt bei 120°, und zerſetzt ſich bei noch höherer Temperatur unter Zurücklaſſung reichlicher Kohle. In Waſſer iſt es unauflöslich; löslich in Alkohol und Äther ſchon in der Kälte, noch beſſer in der Wärme, beim Abdampfen herauskryſtalliſirend, löſt ſich in verdünnten Säuren, dieſe ſättigend, auf, und Alkalien fällen es unverändert wieder aus dieſen Auflöſungen. Das neutrale ſchwefelſaure Meniſpermin kryſtalliſirt in prismatiſchen Nadeln. Concentrirte Salpeterſäure hat in der Kälte nur wenig Wirkung auf das Menispermin, in der Hitze verwandelt ſie es in eine gelbe harzähnliche Materie und in Sauerkleeſäure; von Vitriolöl wird es nicht verändert, auch von ihr nicht roth gefärbt. Das Menispermin beſteht aus 18 At. Kohlenſtoff, 2 At. Stickſtoff, 24 At. Waſſerſtoff, 2 At. Sauerſtoff. — Das Paramenispermin iſt feſt, kryſtalliſirt in 4ſeitigen Prismen mit rhomboidaler Baſis, die ſich in kleinen, ſtrahligen, ſternähnlichen Maſſen zuſammenzuhäufen pflegen, und ſublimirt bei Erhitzung in einer Röhre unverändert. Wird es in einem Uhrglaſe über der Alkohollampe erhitzt, ſo verflüchtigt es ſich, ſchon ehe die ganze Maſſe in Fluß kommt, in weißen Dämpfen; zieht man nun das Uhrglas von der Flamme weg, ſo fällt dieſer Rauch in Geſtalt eines Schnees wieder nieder und das geſchmolzene Kügelchen umgibt ſich mit einer kryſtalliniſchen glänzenden Kruſte, auf gleiche Weiſe wie ſich ein vor dem Löthrohr erhitztes Korn Antimonmetall mit den ſogenannten flores argentei bedeckt. Es iſt in Waſſer kaum, und in Äther nur ſpurweiſe löslich; ſein eigentliches Auflöſungsmittel iſt abſoluter Alkohol, welcher in der Hitze mehr als in der Kälte davon aufnimmt. Mineralſäuren haben nur ſehr geringe Einwirkung auf das Parameniſpermin; zerſetzen es aber in höherer Temperatur und löſen es, wenn ſie mit Waſſer verdünnt ſind, auf, ohne ſich jedoch damit zu ſättigen oder Salze damit zu bilden. Das Parameniſpermin hat übrigens mit dem Meniſpermin gleiche Zuſammenſetzung, iſt alſo mit dieſem iſomeriſch. — Die gelbe alkaloidiſche Materie läßt ſich weder entfärben noch kryſtalliſiren, iſt löslich in kaltem Alkohol und iſt wahrſcheinlich mit einer extractartigen Materie verbundenes Meniſpermin. — Die Unterpikrotoxinſäure iſt in dem durch geſäuertes Waſſer ausgezogenen alko-

holiſchen Extractrückſtand enthalten. Wird derſelbe mit Äther behandelt, ſo zieht dieſer eine fettige Materie mit einem Antheil der genannten Säure aus; vermiſcht man den ätheriſchen Auszug mit Waſſer und deſtillirt den Äther ab, ſo ſchwimmt das Fett obenauf und durch Abdampfen der wäſſerigen ſchwach milchigen Flüſſigkeit, die den Geruch und Geſchmack der Myrrhe beſitzt, bleibt eine braune, harzartige, hie und da durch Chlorophyll gefärbte Maſſe, welche Unterpikrotoxinſäure iſt, zurück. Durch Wiederaufnahme des noch verbliebenen Extractrückſtandes in kochendem Alkohol, worin er ſich gänzlich löſt, durch abermaliges Abdampfen deſſelben und Behandeln mit Äther zu gänzlicher Befreiung von Fett, Chlorophyll und Wachs wird reine Unterpikrotoxinſäure erhalten. Dieſe Säure iſt braun, feſt von harzähnlichem, amorphem Ausſehen, unkryſtalliſirbar, erweicht ſich in kochendem Waſſer, iſt aber nicht darin löslich und löſt ſich eben ſo wenig im Äther auf. Alkohol nimmt ſie auf, ebenſo auch wäſſerige Alkalien, aus welcher letzteren Auflöſung ſie durch Säuren niedergeſchlagen wird.

Extractum Colchic. autumnal. Der wirkſame Beſtandtheil des Colchicum autumnale iſt ein beſonderes Pflanzenalkaloid, welches von Pelletier und Caventou entdeckt und von dieſen für Veratrin gehalten wurde. Geiger und Heſſe erkannten es aber als eine eigene Salzbaſis an und nannten es Colchicin. Ein wirkſames Extract würde ſich daher aus den Samen, in welchen das Colchicin am reichlichſten enthalten iſt, auf die von Buchner oben bei Extr. Belland. beſchriebene Weiſe am beſten darſtellen laſſen. Das Colchicin ſelbſt kann aber nach folgendem Verfahren erhalten werden: Man erſchöpft die gepulverten Samen mit Alkohol, der ſchwach mit Schwefelſäure angeſäuert worden iſt, verſetzt den durchgeſeihten Auszug mit Kalkhydrat und filtrirt die Tinktur. Letztere wird durch tropfenweiſen Zuſatz von verdünnter Schwefelſäure geſättigt, und nach vorherigem Zuſatz von etwas Waſſer der Alkohol durch Deſtillation abgeſchieden. Die rückſtändige wäſſerige Löſung wird mit überſchüſſigem kohlenſ. Kali gefällt, der Niederſchlag zwiſchen Löſchpapier ausgepreßt und getrocknet, dann in abſolutem Alkohol aufgelöſt, das geiſtige Filtrat mit Blutlaugenkohle völlig entfärbt, und die wieder filtrirte Flüſſigkeit in gelindeſter Wärme verdunſtet. Durch Wiederholung dieſer Behandlung mit Alkohol und Thierkohle, oder durch vorläufiges Ausziehen mit Äther und Auflöſen des beim Verdunſten deſſelben zurückbleibenden Colchicin in Alkohol u. ſ. w. wird es gereinigt. Auf dieſelbe Weiſe läßt es ſich aus den Blumen und aus der im Julius gegrabenen friſchen Wurzel darſtellen. Das Colchicin bildet entweder zarte, farbloſe Nadeln oder erſcheint als eine durchſichtige, firnißartige Maſſe, iſt geruchlos, bewirkt in der Naſe keinen Reiz zum Nieſen (das Veratrin thut dieſes), ſchmeckt ſehr bitter, hintennach ſcharf kratzend und wirkt in ſehr geringer Gabe heftig brechenerregend und abführend und leicht tödtlich. In Waſſer und Alkohol iſt es ziemlich leicht auflöslich (Veratrin iſt in W. unlöslich), und die wäſſerige Auflöſung reagirt ſchwach alkaliſch; auch Äther löſt es vollſtän-

dig auf. In gelinder Wärme ſchmilzt es leicht, wird aber in ſtärkerer Hitze zerlegt. An der Luft iſt es beſtändig; angezündet verbrennt es mit heller Flamme und läßt eine ſchwer zu verbrennende Kohle zurück. Von Salpeterſäure wird es zuerſt dunkelviolett, dann indigblau gefärbt, welche Farbe hernach durch Grün in Gelb übergeht; von Vitriolöl wird es gelbbraun (Veratrin wird von erſterer roth, dann gelb, von letzterer gelb, blutroth, endlich ſchön violett gefärbt). Mit verdünnten Säuren neutraliſirt, liefert es kryſtalliſirbare, äußerſt bitter und ſcharf ſchmeckende, in W. und Alkohol leicht lösliche Salze, welche aus ihren concentrirten Löſungen durch concentr. Ätzalkalilöſung gefällt werden. Das Colchicin iſt rückſichtlich ſeiner Zuſammenſetzung noch nicht genau erforſcht.

Extractum Colocynthidis. Es wird aus der von der äußern Rinde und dem Samen befreiten Frucht der Cucumis Colocynthis, wie das Extr. Angel., bereitet. Es iſt von ſchwarzbrauner Farbe und höchſt bitterem Coloquintengeſchmack. Der bittere Beſtandtheil, das Coloquintenbitter läßt ſich aus den Coloquinten durch Ausziehen mit W., Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückſtandes mit Alkohol und Verdunſten des letzteren darſtellen. Es iſt eine braungelbe oder blaßgelbe, durchſcheinende ſpröde Maſſe von äußerſt bitterem Geſchmack und draſtiſch purgirender Wirkung. Ein mit Alkohol bereitetes Coloquintenextract theilt ſich beim Übergießen mit W. in 2 Theile, in einen löslichen und einen anderen von Anſehen eines Harzes. Beim Erhitzen der Auflöſung ſcheiden ſich auf der Oberfläche und am Boden gelbe Tröpfchen aus, die nach dem Erkalten eine zerreibliche Subſtanz darſtellen. Wird die davon geſchiedene Flüſſigkeit wieder erhitzt, ſo trübt ſie ſich aufs neue und verhält ſich auf dieſelbe Weiſe, bis ſie faſt ganz verdampft iſt. Der einem Harz ähnliche Stoff löſt ſich indeſſen auch in Waſſer vollſtändig auf; die Auflöſung iſt jedoch weniger gefärbt und trübt ſich beim Erhitzen weniger, als die erſte Auflöſung. Es iſt daher wahrſcheinlich, daß zugleich eine gelbbraune, leicht lösliche, extractartige Materie vorhanden iſt. Herberger (B. Rep. XXXV. S. 368) hat das Coloquintenbitter auf die Weiſe rein dargeſtellt, daß er das wäſſerige Extract mit Alkohol auszog, das nach dem Abdeſtilliren des Alkohols Zurückbleibende in vielem und etwas lauem (nicht heißem) Waſſer auflöſte und die filtrirte Auflöſung mit eſſigſaurem Bleioxyd präcipitirte. Der Bitterſtoff, welcher vom Bleiſalz nicht gefällt wird, bleibt aufgelöſt und wird aus der durch Schwefelwaſſerſtoff vom Blei befreiten Flüſſigkeit durch Ätzammoniak in gelben Flocken niedergeſchlagen. Werden dieſe mit Waſſer abgewaſchen und in Alkohol aufgelöſt, ſo bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols das reine Coloquintenbitter zurück. Die Samen der Coloquinten enthalten vielen Schleim und ein fettes Öl.

Extractum Columbo. Die Bair. Pharm. ſchreibt zur Bereitung dieſes Extracts vor, die Columbowurzeln mit Alkohol (79 PC.) 2mal auszuziehen, und die Auszüge bis zum 4ten Dichtigkeitsgrade einzudicken. Man

muß die Auszüge mehrere Tage ruhig ſtehen laſſen, ſie dann von den ausgeſchiedenen pulverigen Theilen hell abgießen oder filtriren, davon nach Zuſatz von etwas Waſſer den Alkohol abdeſtilliren und die rückſtändige Brühe, ohne ſie aufs neue zu filtriren, ſogleich abdampfen. Die Columbowurzel enthält einen eigenthümlichen bitteren Extractivſtoff, viel Stärkmehl, Schleim und ein ätheriſches Öl. Wegen des Stärkmehls iſt das durch Auskochen der Wurzel mit Waſſer bereitete Extract dem Verderben leicht ausgeſetzt, wenn es nicht zur Trockne abgeraucht worden iſt. Das mit Alkohol bereitete Extract löſt ſich mit Trübung in Waſſer auf, läßt aber nur wenig Bodenſatz fallen. Den bittern Extractivſtoff, das Columbin, hat Wittſtock rein dargeſtellt. Man erhält daſſelbe, wenn ein ätheriſcher Auszug der Wurzel dem freiwilligen Verdunſten überlaſſen, oder die Wurzel mit Alkohol von 0,835 2 bis 3mal ausgezogen, der Alkohol zum Theil abdeſtillirt, und die rückſtändige Flüſſigkeit einige Tage ruhig ſtehen gelaſſen wird. Das Columbin ſcheidet ſich in Kryſtallen aus, die, durch Auflöſen in heißem Alkohol, Behandlung mit thieriſcher Kohle und Kryſtalliſiren gereinigt, farbloſe Säulen oder zarte weiße Nadeln darſtellen. Es iſt luftbeſtändig, geruchlos, ſehr bitter ſchmeckend, reagirt aber weder ſauer, noch alkaliſch und ſcheint giftige Wirkung zu äußern. In gelinder Wärme ſchmilzt es, wird aber in ſtärkerer Hitze zerſtört und verbrennt dabei an der Luft vollſtändig, gibt jedoch, in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, kein Ammoniak. In kaltem Waſſer, Alkohol und Äther iſt es wenig löslich, doch ſchmecken die Löſungen bedeutend bitter; kochender Alkohol nimmt $\frac{1}{40}$—$\frac{1}{30}$ davon auf, auch in ätheriſchen Ölen und Ätzlauge löſt es ſich auf, am leichteſten wird es aber von der Eſſigſäure aufgenommen, welche Auflöſung unerträglich bitter ſchmeckt und beim Verdampfen regelmäßige Prismen darſtellt. Die Löſungen werden weder durch Metallſalze noch Gallusaufguß gefällt. Die concentrirten Mineralſäuren wirken wenig darauf, doch ändern ſie ſeine Farbe und ſcheinen es zum Theil mit Abänderung ſeiner Eigenſchaften aufzulöſen. Es beſteht nach Liebig aus 7 At. Kohlenſtoff, 7 At. Waſſerſtoff, 1 At. Sauerſtoff. In Verbindung mit den übrigen Beſtandtheilen der Columbowurzel iſt das Columbin nicht nur in Alkohol, ſondern auch in Waſſer leicht auflöslich.

Extractum Conii maculati iſt aus dem friſchen Schierlingskraut, wie die übrigen narkotiſchen Pflanzenextracte, darzuſtellen. Es iſt von grünlicher Farbe, im friſchen Zuſtande, nach einiger Zeit mehr gelbgrün werdend, und ebenſo auch abfärbend, von unangenehm bitterſcharfem Geſchmack und narkotiſchem Geruche. Die wäſſerige Auflöſung iſt trübe, gelblichgrün. — Zuweilen findet man einzelne völlig echte Schierlingspflanzen, welche den eigenthümlichen, widerlich betäubenden Geruch nicht beſitzen; allein ſie ſind deshalb nicht zu verwerfen, da, wie ich mehrmals zu beobachten Gelegenheit hatte, der daraus ausgepreßte Saft beim Abdampfen ebenfalls den eigenthümlichen Geruch annimmt. — Geiger (d. Magazin XXXV. S. 72. u. XXXVI. 159) hat aus dem Conium maculatum den giftigen Beſtandtheil

iſolirt dargeſtellt und als eine flüchtige Salzbaſis, analog der im Tabak, erkannt. Er nennt ihn Coniin. Dieſes findet ſich in der größten Menge in den reifen und den unreifen Samen und den Blüthentheilen; auch in dem friſchen Kraut iſt es enthalten, das jedoch beim Trocknen den größten Theil davon verliert, während es ſich in dem Samen ziemlich wohl erhält. Es wird auf die Weiſe am vortheilhafteſten gewonnen, daß man die reifen oder unreifen Samen und die Theile, worauf er ſitzt, zerquetſcht und mit dem 4 bis 6fachen Gewicht Waſſer und ½ Ätzkalilauge ſo lange deſtillirt, als noch ein ſtark riechendes Waſſer übergeht. Das alkaliſch reagirende Deſtillat wird mit verdünnter Schwefelſäure neutraliſirt, das darauf ſchwimmende ätheriſche Öl, welches kein Coniin enthält, abgeſchieden und die neutrale Flüſſigkeit bis zur Syrupsdicke verdunſtet. Der jetzt ſchwefelſaures Coniin und ſchwefelſaures Ammoniak ſammt Producten von der durch den Einfluß der Luft bewirkten Zerſetzung des ſchwefelſ. Coniins enthaltende Rückſtand wird mit einem Gemiſche aus 1 Th. Äther und 2 Th. Alkohol behandelt, welches das ſchwefelſaure Coniin auflöſt, das ſchwefelſaure Ammoniak aber zurückläßt. Man deſtillirt das Löſungsmittel ab, erhitzt den Rückſtand zuletzt unter öfterem Zuſatz von Waſſer ſo lange in einer offenen Schale im Waſſerbade, bis aller Alkohol verdunſtet iſt, und der eigenthümliche coniinähnliche Geruch ſich zu entwickeln anfängt. Die ſyrupdicke Maſſe wird nun in einer Retorte mit Kalihydrat verſetzt und vorſichtig aus dem Waſſerbade, oder beſſer, da das Coniin kaum ſo flüchtig als Waſſer iſt, aus einem Bade von Chlorcalcium das Coniin in eine mit einer Froſtmiſchung umgebenen Vorlage abdeſtillirt. Zuerſt geht eine dünne waſſerhelle oder kaum gelblich gefärbte Flüſſigkeit über, die eine Löſung von Coniin in Alkohol iſt, und welche ſogleich abgenommen werden muß, ſobald ſie durch das nachfolgende Deſtillat eine Trübung erfährt. Das nun Übergehende theilt ſich in 2 Schichten, eine ölige oben aufſchwimmende, welche aus Coniin beſteht mit Rückhalt von Waſſer, und eine wäſſerige, welche ſich als eine geſättigte Auflöſung von Coniin im Waſſer betrachten läßt. Nachdem die Maſſe in der Retorte faſt trocken geworden iſt, wird wieder Waſſer und etwas Kalkhydrat zugeſetzt und von Neuem deſtillirt, auf welche Weiſe man die Deſtillation noch einigemal zu wiederholen hat, ehe der Rückſtand alles Coniin abgegeben hat. Auf ähnliche Art verfährt man mit kurz vor der Blüthe geſammeltem friſchem Schierlingskraut. 6 Pfund friſcher und 9 Pf. trockner Schierlingsſamen lieferte gegen 1 Unze ölartiges Coniin, wogegen aus 100 Pfund friſchen Krauts kaum 1 Drachme deſſelben erhalten werden konnte. Dieſes ölartige Coniin iſt zum Arzneigebrauch hinreichend rein. Völlig rein erhält man daſſelbe aber durch Entwäſſerung mit Chlorcalcium und mittelſt nach derſelben vorgenommener etwas raſcher Deſtillation aus einem trocknen Glasapparate, wobei es ſich bei weitem minder flüchtig zeigt, als in ſeiner Verbindung mit Waſſer. Das Coniin geht farblos über; es entwickelt ſich dabei aber viel Ammoniak von zerſetztem Coniin und eine braunharzige Maſſe bleibt zurück. Nur in luftleeren Gefäßen deſtillirt es ganz unverändert über. Das Coniin bildet bei ge-

wöhnlicher Temper. eine farbloſe, durchſichtige, ölähnliche, leichte Flüſſigkeit von 0,89 ſp. G., die auf Papier einen verſchwindenden Fettflecken macht. Es riecht höchſt widerlich ſtechend, ſchierlingsartig, jedoch auch in der Entfernung mäuſeartig und zu Thränen reizend, auch Schwindel verurſachend. Sein Geſchmack iſt höchſt ſcharf, widerlich tabackähnlich; es wirkt höchſt giftig, verurſacht ſchon zu ½ — 1 Gr. Starrkrampf und bald darauf den Tod. Ohne Waſſer zeigt das Coniin keine alkaliſche Reaction, die aber bei Waſſerzuſatz ſogleich erfolgt und nur ſchwierig bei ſtarkem Erhitzen verſchwindet. Es ſiedet bei + 150 R. und deſtillirt dem größten Theil nach unzerſetzt über; mit Waſſerdämpfen verflüchtigt es ſich noch leichter. An der Luft wird es bald braun und allmählig unter Ammoniak-Entbindung harzähnlich; angezündet verbrennt es mit heller, rußender Flamme und entwickelt hier, ſo wie beim langſamen Verbrennen, Ammoniak. Zu Waſſer zeigt das Coniin ein ganz eigenthümliches Verhalten. Bei + 15 nimmt es, ohne ſeine ölige Beſchaffenheit zu verlieren, ungefähr ¼ ſeines Gewichts Waſſer auf, und um ſo mehr davon, je niedriger die Temperatur iſt, ſo daß es bei — 5° mehr als das gleiche Gewicht aufnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur ſcheidet ſich in gleichem Grade das W. wieder ab, ſo daß ein waſſerhaltiges Coniin ſtets durch Erwärmen, ſelbſt ſchon durch Erwärmen mit der Hand, getrübt und beim Abkühlen wieder klar wird. Dagegen, um ſich in Waſſer aufzulöſen, braucht 1 Th. Coniin 100 Th. Waſſer. Mit Alkohol vermiſcht es ſich leicht und in jedem Verhältniß, und ſeine Löslichkeit in Waſſer wird durch Alkohol in dem Grade vermehrt, daß 1 Th. Coniin, in 4 Th. Alkohol gelöſt, von Waſſer keine Trübung mehr erfährt. In Äther, ätheriſchen und fetten Ölen iſt das Coniin ebenfalls leicht löslich. Von ätzenden Alkalien wird es nicht zerſetzt, und ſelbſt beim Erhitzen entwickeln ſich bloß Coniindämpfe. Die wäſſerigen Säuren neutraliſirt es vollſtändig, hat unter allen Alkaloiden die größte Sättigungscapacität und liefert ſchwer kryſtalliſirbare, im waſſerleeren Zuſtande geruchloſe, im wäſſerigen ſchwach mäuſeartig riechende, höchſt ſcharf und bitter ſchmeckende, giftige Coniinſalze, welche in Waſſer, Alkohol, Ätheralkohol leicht auflöslich ſind. Bei der freiwilligen Verdunſtung der Coniinſalze mit einer unorganiſchen Säure tritt keine bemerkbare Veränderung ein; allein organiſche Säuren, wie Eſſigſ. und Weinſäure, wirken ſchon bei gewöhnlicher Temperatur verändernd darauf ein, indem ſich die Löſung trübt und harzähnliche Theile ausſcheidet. Bei höherer Temperatur unter Luftzutritt werden aber alle Coniinſalze theilweiſe zerlegt, die Auflöſung verdunkelt ſich immer mehr und mehr, indem ſich ein Ammoniakſalz bildet, und die Ausſcheidung der ſchon erwähnten harzähnlichen Subſtanz erfolgt, von welcher auch noch ein Theil niederfällt, wenn man zu der Flüſſigkeit ein fixes Alkali ſetzt, wobei zugleich Ammoniakentwicklung ſtatt findet. In dem Verhältniß, als dieſe harzartige Subſtanz unter den genannten Umſtänden nebſt Ammoniak erſcheint, verſchwindet auch das Coniin. Das Coniin iſt in dem **Conium maculatum** an eine Säure gebunden enthalten, daher es durch bloße Deſtillation mit Waſſer nicht erhalten wird, ſondern der Zuſatz einer ſtärkern Baſe

nothwendig iſt. Liebig hat gezeigt, daß das Coniin, unter der Luftpumpe mit Schwefelſäure zuſammengeſtellt, bald alles freie Ammoniak verliert, und daß es nach längerer Zeit endlich ſelbſt verdunſtet und ſich mit der Schwefelſäure verbindet. Das ſo durch Stehen unter der Luftpumpe von Ammoniak völlig befreite Coniin beſitzt einen ganz eigenthümlichen, äußerſt ſtarken unangenehmen Geruch, der durchaus nichts Ammoniakaliſches an ſich hat; es iſt in ſeinen Eigenſchaften durchaus nicht verändert, bleibt farblos und neutraliſirt die Säuren, wie vorher. Da das Coniin aber nicht die eigenthümliche Wirkung der narkotiſchen Pflanzen auf die Pupille äußert, ſo ſcheint es, wie Dulk (d. Pr. Pharmac. 3te Aufl. 1 Th. S. 403) bemerkt, noch nicht als der die Wirkſamkeit des Schierlings bedingende Beſtandtheil angeſehen werden zu können. Chriſtiſens (Journ. de Pharm. Jan. 1836) Verſuche über das Coniin ſprechen jedoch dafür, daß das Coniin das wirkſame Princip des Schierlings ſey. Es zeigt in ſeiner Wirkung große Übereinſtimmung mit dem Strychnin, und verurſacht den Tod durch Lähmung der Reſpirations-Muskeln.

Die braune, harzähnliche Subſtanz, welche ſich bei Zerſetzung des Coniins bildet, erſcheint nach der Löſung in Alkohol, Abdampfen und Auswaſchen mit Waſſer als eine zähe, extractartige Maſſe von dunkelbrauner, faſt ſchwarzer Farbe, die das Waſſer lange behält und dadurch weich bleibt, zuletzt aber nach völligem Austrocknen erhärtet. Sie behält hartnäckig etwas Coniin zurück, riecht darnach und verliert daſſelbe nur erſt nach längerer Zeit; ihr Geſchmack iſt ziemlich bitter, aber durchaus nicht ſcharf. Sie iſt leicht ſchmelzbar und leicht entzündlich, nur wenig in Waſſer löslich, leicht löslich in Alkohol, unbedeutend aber in Äther. Die Auflöſungen derſelben reagiren alkaliſch, ob von Ammoniak, oder von Coniin, oder zufolge eigener baſiſcher Eigenſchaften, iſt nicht beſtimmt. — Die beſte Bereitungsart des Schierlingsextracts aus dem friſchen Kraut iſt nach Geiger folgende: Das Kraut mit den Blumen und Früchten wird durch Auspreſſen und Behandeln mit kaltem Waſſer völlig erſchöpft, das Satzmehl durch Aufkochen und Coliren entfernt und der Auszug in gelinder, 60—70° R. nicht überſteigender Wärme ſo ſchnell als möglich zur Honigdicke verdampft. Das erhaltene Extract wird nun mit Alkohol, welcher alles Wirkſame auszieht, wiederholt behandelt, von dem alkoholiſchen Auszuge der Alkohol durch Deſtillation entfernt, und der Rückſtand in gelindeſter Wärme zur ſteifen Pillenmaſſe-Conſiſtenz verdampft und in wohlverſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt. Das ſo erhaltene Extract iſt klar, hellbraun, zähe, von ſchwachem, nicht widerlich narkotiſchem Geruch, aber widerlich ſcharfem Geſchmack. Ätzkali entwickelt daraus heftigen Coniingeruch. Ein noch wirkſameres Extract würde aus den Früchten darzuſtellen ſeyn. Nach Schrader (Schw. Jahrb. 5. B. S. 19) fanden ſich in 1000 Theilen Schierling Extractivſtoff 27,3; gummiges Extract 35,2; Harz 1,5; Eiweißſtoff 3,1; Satzmehl 8. Außer dieſen Beſtandtheilen enthält der Schierling noch Eſſigſäure, ätheriſches Öl und mehrere Salze. Landerer (B. Rep. n. R. 3. B. S. 82) erhielt, als er eine große Menge Schierling in einer Deſtillir-

blaſe auskochte, ein Deſtillat von ganz fadem Geſchmacke, von welchem aber ein paar Tropfen eines grünen Öls geſammelt wurden, welches einen höchſt ſcharfen, brennenden Geſchmack und den eigenthümlichen Geruch der Pflanze hatte. Die geringſte Quantität davon auf der Hand ausgebreitet brachte ein ſehr heftiges Kopfweh und ein Brennen der Augenlieder hervor. Die von Morries (Ph. Centralbl. 1833 S. 799) aus den narkotiſchen Pflanzen dargeſtellten brenzlichen Öle äußern alle eine ſehr giftige Wirkung, die von eigenthümlichen ihnen anhängenden Subſtanzen bedingt zu ſeyn ſcheint, die ſich durch Waſchen der Öle mit Waſſer, Neutraliſation des Deſtillats mit Eſſigſäure und Verdampfen abſondern laſſen.

Extract. Corydalis tuberosae. Ein aus der Wurzel der Corydalis tuberosa (ſonſt Fumaria cava) mittelſt Alkohol und Waſſer bereitetes Extract, enthält ein eigenthümliches Pflanzenalkaloid, welches Wakenroder (Kaſtn. Archiv VIII. 4 1826 S. 417), der Entdecker deſſelben, mit dem Namen Corydalin bezeichnet und es dem Chinin anreiht, bemerkend, daß die Wurzel der genannten Pflanze (Rad. Aristoloch. fabac. s. cava) bisweilen ſchon mit Erfolg gegen Wechſelfieber angewendet worden ſey. Das Corydalin wird auf folgende Art bereitet: Die gröblich gepulverte Wurzel wird einige Tage lang mit Waſſer digerirt, oder die klein geſchnittene friſche Wurzel mit einer hinreichenden Menge Waſſer einige Stunden lang gekocht, und die durchgeſeihte ſäuerlich reagirende Flüſſigkeit mit einer Auflöſung von kauſtiſchem oder kohlenſ. Kali ſo lange verſetzt, bis die Miſchung alkaliſch reagirt. Es entſteht dabei ein reichlicher grauer Niederſchlag, der, durch ein Filter geſchieden, gewaſchen und getrocknet, eine grünliche Färbung und etwas harzigen Bruch zeigt. Die übrigbleibende Wurzel gibt, mit Waſſer ausgezogen, das durch etwas Schwefelſäure ſauer gemacht iſt, noch mehr Corydalin, das aber mehr gefärbt und ſchmieriger erſcheint und deshalb nicht der erſten Portion beigemiſcht werden darf. Die Niederſchläge werden nach dem Trocknen mit Alkohol gekocht, ſo lange als dieſer noch etwas auflöſt, worauf die Auflöſung abdeſtillirt wird, bis der größte Theil des Alkohols übergegangen iſt; aus dem Rückſtand ſcheidet ſich dann das Corydalin in kleinen Kryſtallen aus; der größte Antheil bleibt aber in der Auflöſung mit einem dunkel gelbbraunen Extractivſtoff von brennendem Geſchmack zurück. Die Flüſſigkeit wird daher verdampft, der Rückſtand in ſehr verdünnter Schwefelſäure aufgelöſt, wobei ſich ein grüner harziger Stoff ausſcheidet; dann wird aus der ſauren Auflöſung mit ätzender Kalilauge das Corydalin gefällt, wobei man aber anfangs nur kleine Antheile Kalilauge zuſetzt, ſo lange ſich nehmlich ein dunkler Niederſchlag bildet, den man abfiltrirt; hierauf fällt das Corydalin weiß nieder, nimmt aber gewöhnlich beim Auswaſchen einen Stich ins Graue an. — Das Corydalin bildet entweder ungefärbte prismatiſche Kryſtalle oder leichte, loſe Klumpen von ſchmutzig-weißer oder graulicher Farbe, die ſtark an den Fingern abfärben. Es iſt geruchlos und wegen ſeiner geringen Löslichkeit in Waſſer auch nur von ſchwach bitterem Geſchmack. Von Alkohol wird es leicht

aufgelöſt, und um ſo leichter, je waſſerfreier er iſt. Es reagirt in dieſer Auflöſung bemerkbar alkaliſch auf geröthetes Lakmuspapier. Die Säuren neutraliſirt es und bildet mit einigen kryſtalliſirbare Salze; dieſe haben alle einen äußerſt bittern, dem der Chininſalze ähnlichen Geſchmack.

Extractum Croci. Da der Safran ſeine auszugsfähigen Theile leicht dem Waſſer überläßt, ſo iſt bloß nöthig, denſelben zur Bereitung des Extracts mit Waſſer zu erſchöpfen und den erhaltenen durch Stehenlaſſen geklärten Auszug zur Extractdicke bei gelinder Wärme zu verdampfen. Das Extract beſitzt eine braunrothe Farbe und bitterlich gewürzhaften Geruch und Geſchmack.

Die Beſtandtheile des Safrans ſind: 1.) zwei verſchiedene flüchtige Öle (ſ. Ol. Croci). 2.) Extractive Theile. Der wäſſerige Auszug, deſſen anfangs gelbe Farbe nach einigen Stunden dunkler, beinahe röthlich wird, beſitzt einen faden, hinterher ſchwach bittern Geſchmack und röthet Lakmus. Salpeterſäure macht die Farbe deſſelben dunkler, in größerer Menge aber hellgelb. Wenig Chlor zerſtört die Farbe augenblicklich. Beim Erhitzen bis zum Sieden ſondern ſich kleine weiße Fäden ab, die ſich wie Eiweiß verhalten. Behandelt man das wäſſerige Extract mit Alkohol, bis derſelbe nicht merklich mehr gefärbt wird, ſo nimmt dieſer den färbenden eigentlichen Safranſtoff auf und hinterläßt eine gummige Materie, der jedoch noch etwas Farbſtoff anhängt, und die mit Salpeterſäure Schleimſäure gibt. Aus den vereinigten alkoholiſchen Auszügen bleibt nach Entfernung des Alkohols durch Deſtillation der Farbſtoff als eine gelbröthliche Maſſe zurück, die, ſo lange ſie heiß war, ein glänzendes und durchſichtiges Anſehen hatte und ſich in Schuppen losmachen ließ, beim Erkalten aber Feuchtigkeit anzieht und eine klebrige Conſiſtenz bekommt. Dieſer Stoff hat den Namen Polychroit (Vielfärber) erhalten; er iſt in Waſſer und Alkohol auflöslich, aber nur wenig in Äther, und gar nicht in fetten oder ätheriſchen Ölen; ſein Geruch iſt dem Honig ähnlich, und ſein Geſchmack bitter ſtechend, wie der des Safrans. Eine auf den Wänden eines Glaſes ausgebreitete Löſung deſſelben nimmt, wenn man einen Tropfen Vitriolöl darauf bringt, eine indigblaue Farbe an, die hierauf ins Lila übergeht. Vom Sonnenlicht und Chlor wird der Farbſtoff gänzlich zerſtört; Salpeterſäure ändert ſeine Farbe ins Grasgrüne um, und noch mehr Säure verändert ihn ſo, daß nachher beim Zuſatz von Waſſer alle Farbe gänzlich verſchwindet. Das Polychroit iſt aber noch öl- und ſäurehaltig. Wenn man eine kleine Menge Kali oder Natrum zu einer concentrirten wäſſerigen Auflöſung des Polychroit ſetzt, ſo erfolgt nach einer halben Stunde eine ſehr merkliche Abſonderung des Farbſtoffs in Flocken, und nur ein kleiner Theil bleibt nebſt dem flüchtigen Öle und dem Kali vereint in der Flüſſigkeit. Das auf dieſe Weiſe gereinigte und mit Waſſer gewaſchene Safrangelb iſt getrocknet röthlichgelb, durchſichtig glänzend, von ſtarkem Safrangeſchmack, nur wenig auflöslich in kaltem, etwas mehr in heißem Waſſer mit gelber Farbe, dagegen leicht in Alkohol mit roth-

gelber Farbe auflöslich, welche Auflöſung ſich bei Zuſatz von Waſſer nach einiger Zeit trübt. Auch Aether, fette und ätheriſche Öle löſen es jetzt auf, desgleichen wäſſerige Alkalien, letztere vorzüglich leicht, wenn ſie concentrirt ſind. Säuren ſchlagen es aus der alkaliſchen Auflöſung in ſehr ſchönen gelben Flocken nieder. Vitriolöl, Salpeterſäure, Chlor und Licht verhalten ſich gegen das reine Safrangelb, wie zum Polychroit; die vegetabiliſchen Säuren löſen aber nur eine kleine Menge davon auf. Beim Glühen mit Kupferoxyd liefert es Waſſer, Kohlenſäure, aber keine Spur Stickſtoff. Das unreine Safrangelb gibt, mit Kali geglüht, etwas Cyan. Der Safran enthält an 42 Proc. Farbſtoff.

Extractum Cubebarum. Die geſtoßenen Cubeben werden zuerſt mit 3 Theilen verdünntem Alkohol kochend ausgezogen und von dem erhaltenen Auszug der Alkohol abdeſtillirt, wo ein Weichharz zurückbleibt; dann werden die rückſtändigen Cubeben noch 2—3mal mit Waſſer ausgekocht und ausgepreßt. Die wäſſerigen Auszüge verdampft man hierauf bis zum dritten Grade der Conſiſtenz und ſetzt dem Extract nach dem Erkalten das durch Alkohol erhaltene Weichharz (Cubebenbalſam) zu. Dieſes Extract beſitzt den Geruch und Geſchmack der Cubeben in ausgezeichnetem Grade, hat aber den Übelſtand, daß ſich der Balſam immer ausſcheidet und auf der Oberfläche ſammelt, daher man vor jedesmaligem Gebrauch die ganze Maſſe ſtark umrühren muß. Zieht man aber einen Theil Cubeben mit 4 Th. verdünntem Alkohol und dann mit 4 Th. Waſſer aus, und dampft die Flüſſigkeit zuſammen ab, ſo erhält man ein zwar ganz gleichförmiges, aber an Geruch und Geſchmack ſchwächeres Extract. Zaubzer (Rep. 43. S. 273) bemerkt, daß das mit Alkohol allein bereitete Extract oder das Weichharz wegen ſeines außerordentlich ſcharfen und brennenden Geſchmacks ohne Einhüllungsmittel nicht angewendet werden konnte, daher man es mit dem wäſſerigen Extracte vereinigen muß. — Die Cubeben enthalten: ätheriſches Öl, wachsähnliches Harz, Weichharz, ein dem Piperin ähnliches Harz (Cubebin), wäſſeriges Extract und Chlornatrium. Die friſchen Cubeben enthalten verhältnißmäßig viel ätheriſches Öl, welches mit der Zeit wahrſcheinlich weichharzig wird. Äther entzieht den Cubeben harzig ätheriſche Theile, die nach dem Verdunſten des Äthers als eine dunkelgrüne balſamiſch harzige Maſſe zurückbleiben. Beim Austrocknen derſelben geht alles Ätheriſche in Geſtalt weißer pfeffermünzähnlich riechender Dämpfe fort, und das wachsähnliche Harz bleibt zurück. Weingeiſt zieht aus den mit Äther behandelten Cubeben eine grünlich harzige, Feuchtigkeit aus der Luft anziehende Subſtanz aus, aus welcher ſich mit der Zeit Kochſalzkryſtalle abſcheiden. Wird das durch Alkohol aus den zuvor mit Äther hinreichend erſchöpften Cubeben erhaltene Extract mit Waſſer gewaſchen, dann mit heißem Alkohol behandelt, von dem beim Erkalten niedergefallenen ſchwarzen Weichharz abgegoſſen und durch Selbſtverdunſtung concentrirt, ſo ſetzt ſich das Cubebin daraus ab, während in dem rückſtändigen Alkohol ein lösliches Weichharz zurückbleibt. Das Cubebin löſt ſich in Äther, Alkohol, Mandelöl und

Eſſigſäure auf, ſcheint ſich dem Piperin anzureihen, aber noch mit etwas Weichharz verbunden zu ſeyn. Digeſtion und Auskochen der jetzt übrigen Cubeben liefert ein Extract von terpentinartigem aber nicht ſcharfem Geſchmack.

Extractum Digitalis. Dieſes Extract wird aus der friſchen Pflanze nach Art der narkotiſchen Extracte bereitet. Es iſt von graugrüner Farbe, gibt mit Waſſer eine trübe Auflöſung und beſitzt einen eckelhaften, ſcharf bitterlichen Geſchmack. Die Digitalis theilt ihre eigenthümlichen Eigenſchaften dem kalten und kochenden Alkohol, ſo wie dem kochenden Waſſer mit. Ihr Decoct oder Infuſum röthet blaues Papier, und wird von Eiſenchloridlöſung ſchwarz gefällt. Die Digitalis gehört zu den ſcharfen narkotiſchen Pflanzen. Durch Deſtillation mit Waſſer gibt ſie eine kleine Menge eines flüchtigen Öls und mit den Waſſerdämpfen verdichtet ſich zugleich eine weiße flockige Subſtanz an den Gefäßwänden, die in hohem Grade den eigenthümlichen Geruch der Blätter beſitzt. Unter dem Namen Digitalin ſind bisher 2 verſchiedene wirkſame Subſtanzen der Blätter der Digitalis dargeſtellt worden. Die eine, von Lancelot dargeſtellte iſt in Waſſer unlöslich, harzartig, von höchſt bitterem und ſcharfem Geſchmack, erſcheint undeutlich kryſtalliſirt und beſitzt alkaliſche Reaction. Die andere, von Royer beſchriebene Subſtanz iſt extractartig, nur an manchen Stellen federartig kryſtalliniſch, braun, ohne alkaliſche Reaction, von ſtark bitterem Geſchmack, in Waſſer, Alkohol und Äther löslich. Nach Radigs Analyſe der Digitalis (Phar. Central-Bl. 1835. S. 209) erhält der mittelſt der Extractionspreſſe aus dieſer Pflanze bereitete und mit Entfernung des Extractabſatzes eingedickte wäſſerige Auszug ſeine Brechen und Purgiren erregende Eigenſchaft von den beiden vorhin erwähnten Stoffen und von einer beinahe 50 PC. betragenden reinen, kratzenden, extractiven Subſtanz, Scaptin genannt. Nach Geigers vorläufigen Verſuchen enthält aber die Digitalis keineswegs eine organiſche alkaliſche Subſtanz, daher alſo die Exiſtenz des Digitalin noch ſehr problematiſch erſcheint.

Extractum Dulcamarae. Das Bitterſüßextract wird durch Ausziehung der Bitterſüßſtengel mit kochendem Waſſer dargeſtellt. Es iſt von dunkelbrauner Farbe, gelblich-grünfärbend, von unangenehmem Geruch und ſüßlich ſcharf bitterem Geſchmack, im Waſſer vollkommen löslich. Die stipit. Dulcamar. haben zum vorwaltenden Beſtandtheil einen bitterſüßen Extractivſtoff und Solanin. Das Solanin iſt ein eigenthümliches, in der Pflanzengattung Solanum befindliches Pflanzenalkaloid, welches von Desfoſſes zuerſt aufgefunden worden iſt. Es findet ſich ſowohl in den Stengeln, als Blättern des Bitterſüß, und in den Beeren von Solanum nigrum, desgleichen auch in den Beeren des Solanum verbascifolium, den Kartoffeln und vorzüglich in deren Keimen, ſo wie wahrſcheinlich in allen andern Solanum Arten. Man erhält es durch Niederſchlagen des filtrirten Saftes der Nachtſchattenbeeren mit Ammoniak, Löſen des gewaſchenen Präcipitats in Alkohol und Verdunſten der filtrirten Auflöſung. Das Solanin bleibt mit weißer

Farbe zurück, wenn die Beeren vollſtändig reif waren; waren hingegen die Beeren noch grün, ſo ertheilt ihm das Chlorophyll eine grüne Farbe. Man kann auch das mit Ammoniak gefällte Solanin, ſtatt es mit Alkohol aufzulöſen, mit Eſſig aufnehmen, wo Satzmehl, fettes Öl und Chlorophyll zurückbleiben, und es nachher wieder mit Ammoniak aus der ſauren Löſung fällen. Peſchier hält die Säure, womit das Solanin in den Nachtſchatten verbunden iſt, nicht für Äpfelſäure, ſondern für eine eigenthümliche Säure. In den Bitterſüßſtengeln ſoll weniger Solanin enthalten ſeyn, als in den Blättern. Der zuckerige Geſchmack des Bitterſüß rührt nach Desfoſſes von einer Materie her, die Ähnlichkeit mit derjenigen hat, die in den Süßholzwurzeln enthalten iſt. Das von Henry aus den Bitterſüßſtengeln bereitete Solanin iſt eine grünliche oder bräunliche, ein ſchmutzig gelblichweißes Pulver liefernde Maſſe, welche ſcharf nach Bitterſüß ſchmeckt, in der Wärme zu einer harzähnlichen Maſſe ſchmilzt, die, mit Alkohol befeuchtet, weiß und pulverig wird. Das nach Desfoſſes Angabe dargeſtellte Solanin iſt aber mit viel phosphorſaurer Ammoniak-Talkerde verunreinigt, und letztere waltet oft ſo vor, daß das Solanin gar nicht darin gefunden werden kann. Durch neuere Verſuche iſt indeſſen die Exiſtenz des Solanins außer Zweifel geſetzt worden. Die Blätter, Stengel, Früchte und Keime der Kartoffeln enthalten Solanin in bedeutender Menge, ſo daß es ſich nach Otto ohne große Schwierigkeit daraus darſtellen läßt. Auch die noch nicht keimenden Kartoffeln enthalten ſolches, allein in einer ſo geringen Menge, daß davon aus dem Kartoffelgenuſſe für die Geſundheit nichts zu befürchten iſt. Otto ſtellte es aus den friſchen Keimen auf folgende Weiſe dar: Die zerſtoßenen Keime wurden mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer kochend ausgezogen, die durchgeſeihte Flüſſigkeit mit eſſigſaurem Blei völlig niedergeſchlagen, wodurch der Extractivſtoff, die Phosphorſäure und die angewandte Schwefelſäure ausgeſchieden, und das Solanin als Acetat in Auflöſung erhalten wurde. Das Filtrat verſetzte man hierauf mit überſchüſſiger Kalkmilch, wuſch den Niederſchlag, welcher das durch den Kalk gefällte Solanin mit Kalk vermengt enthielt, mit Waſſer aus und behandelte ihn nach dem Trocknen mit kochendem Alkohol, welcher das Solanin auflöſte. Beim Erkalten der heiß filtrirten Flüſſigkeit erſtarrte der größte Theil des Solanins in feinen Nadeln, und das noch aufgelöſte ſchied ſich beim Verdunſten des Alkohols vollends aus. Dieſes Kartoffel-Solanin iſt ein weißes perlmutterglänzendes Pulver oder bildet feine dem ſchwefelſ. Chinin ähnliche Kryſtalle, hat einen eckelhaſt bitteren und kratzend ſcharfen, den rohen Kartoffeln ähnlichen Geſchmack und bewirkt ein lange anhaltendes Gefühl von Zuſammenziehung im Schlunde. Er äußert narkotiſch giftige Wirkungen und lähmt vorzüglich die hintern Extremitäten, ſo daß, wenn die Keime der Kartoffeln zur Branntweinbrennerei verwendet und das Maſtvieh mit der ſogenannten Schlempe gefüttert wird, dieſes einer Vergiftungs-Krankheit unterliegt. In der Wärme ſchmilzt es anfangs, wird aber bei ſtärkerer Hitze ſchnell verkohlt. In Waſſer und Äther iſt es ſehr wenig löslich; kochender Alkohol löſt es ziemlich

reichlich auf, beim Erkalten ſcheidet ſich aber ein großer Theil deſſelben kryſtalliniſch aus. Es beſitzt alkaliſche Reaction; denn das mit Waſſer befeuchtete geröthete Lakmuspapier erleidet von darauf gelegtem Solanin eine blaue Färbung. Durch Neutraliſation verdünnter Säuren mit Solanin, welche aber ſchwierig erfolgt, entſtehen theils kryſtalliſirbare und theils gummiähnliche Verbindungen, welche ſich alle durch einen im höchſten Grade widerlichen kratzenden Geſchmack auszeichnen, narkotiſch giftig wirken, aber die Pupillen, ſo wie das reine Solanin, nicht erweitern und ſich in Waſſer und Alkohol leicht auflöſen. Zu den kryſtalliſirbaren Solanin-Salzen gehören das Sulphat, Phosphat und Oxalat; die beiden letztern ſind in Waſſer ſchwer löslich. Durch ätzende und kohlenſaure Alkalien wird das Solanin aus ſeinen auflöslichen Salzen als weißes kryſtalliniſches Pulver niedergeſchlagen, und auch von Gerbſtoff wird es, und zwar aus ſehr verdünnten Auflöſungen, flockig gefällt. Spatzier fällte aus dem Safte, welcher durchs Auspreſſen der zerriebenen Kartoffeln erhalten wird, mittelſt Ammoniak ein weißes, in Waſſer unauflösliches Pulver, welches nach Buchners Unterſuchung (Repert. XLVIII. S. 345) aus phosphorſaurer Ammoniak-Magneſia mit kaum etwas mehr, als 1 Procent Solanin von dem Gewicht des Pulvers beſtand. Buchner iſt der Meinung, daß das Kartoffel-Solanin von dem Alkaloide der anderen Solanum-Arten verſchieden ſey. Nach Liebig beſteht das Kartoffel-Solanin aus 42 At. Kohlenſtoff, 63 At. Waſſerſtoff, 1 At. Stickſtoff, 14 At. Sauerſtoff. Das Bitterſüß-Solanin zeigte nach Henry eine ganz andere Zuſammenſetzung, ſo daß Buchners Meinung ſehr an Wahrſcheinlichkeit gewinnt, nehmlich daß beide Solanin-Arten auch weſentlich von einander verſchieden ſind.

Extractum Elaterii. Aus den halbreifen Früchten der Momordica Elaterium (Eſelsgurke) bereitet man dieſes Extract, welches Elaterium genannt wird, indem man den ausgepreßten Saft derſelben über gelindem Feuer zum Extract abdampft. Es bildet eine trockene, dunkelgrüne, auf dem Bruche etwas glänzende Maſſe, die ſich in Waſſer und Alkohol mit röthlicher Farbe auflöſt und einen bitterlichen widerlichen Geſchmack beſitzt. Das Elaterium beſteht aus einem eigenthümlichen harzartigen Bitterſtoff (Elaterin) und einem in Waſſer auflöslichen bittern Extractivſtoff, enthält aber auch noch Satzmehl, Kleber und Holzfaſer. Das Elaterin wird rein erhalten, wenn man die im Julius geſammelten faſt reifen Springgurken (die im Herbſt genommenen gaben kein Elaterin, ſondern bloß eine grüne ſalbenartige Maſſe) auspreßt, den erhaltenen Saft zum Extract verdunſtet, ſelbiges mit Alkohol von 90 PC. bis zum Verluſt aller Bitterkeit behandelt, die ſchön grün gefärbten Tinkturen durch Deſtillation von Weingeiſt befreit und den noch warmen Rückſtand in kochendes deſtillirtes Waſſer gießt, worin man nach dem Erkalten das Elaterin in kleinen Nadeln mit dem weichen Chlorophyll zu einer Maſſe vereinigt findet. Es wird von der Flüſſigkeit durch ein Filter geſchieden, mit Waſſer gewaſchen und vom Chlorophyll durch tropfenweiſe auffallenden Äther

geſchieden. Das Elaterin bleibt dabei als ein weißes, kryſtalliniſches, faſt geſchmackloſes Pulver zurück, das aber in alkoholiſcher Löſung eine außerordentliche Bitterkeit entwickelt und bei der Deſtillation ammoniakhaltige Produkte liefert. In Waſſer, in wäſſerigen Säuren und wäſſerigen Alkalien iſt es faſt unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, welche Löſung weder blaues, noch geröthetes Lakmuspapier verändert. Äther löſt nur wenig davon auf; kaltes Terpentinöl ebenfalls nur wenig, aber ſiedendes Terpentinöl löſt es leicht auf, und die Löſung bleibt auch beim Erkalten ungetrübt. Das Elaterin hat außerordentlich ſtark abführende und brechenerregende Eigenſchaften, ſchon $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{6}$ Gran bringt heftige Wirkungen hervor. — Der in der von dem Elaterin abfiltrirten Flüſſigkeit aufgelöſt befindliche bittere Extractivſtoff ſcheint nach Marquarts Verſuchen (B. Rep. XLVI. S. 8) keine einfache Subſtanz zu ſeyn, ſondern ein Gemenge von Bitterſtoff, Zucker, Chlorcalcium und Chlorkalium; ja Nees v. Eſenbeck hält es für wahrſcheinlich, daß dieſer ſogenannte Bitterſtoff der Eſelsgurke ſeine Bitterkeit einem ſehr geringen Rückhalt an Elaterin verdanke. Landerer (B. Rep. XLIX. S. 420) unterſuchte den Saft der in der Gegend von Nauplia in Griechenland häufig wachſenden Eſelsgurke und fand darin einen ſcharfen Stoff von harziger Natur, der Träger einer flüchtigen Säure iſt und ſich aus dem Saft freiwillig abſetzt, und einen Stoff von ſcheinbar alkaliſcher Natur. Der erwähnte Abſatz des Saftes war in Alkohol zu einer ſcharfen kratzenden Löſung auflöslich, die durch Waſſer gefällt wurde. Der Niederſchlag war in Kali leicht löslich, die Löſung wurde eingetrocknet und mit Waſſer und etwas Weinſäure deſtillirt. Das Deſtillat war ſauer, von unglaublich brennendem Geſchmack und wurde durch Silberſolution ſtark gefällt. Das Harz ſelbſt erregte Leibſchneiden und Purgiren. Die von dem Abſatz befreite Flüſſigkeit gab durchs Verdunſten ein ſehr bitteres Extract. — Unter dem Namen Elaterium album war früher das aus dem freiwillig ausfließenden Saft der Eſelsgurke zu Boden gefallene und an der Sonne getrocknete graulichweiße Satzmehl gebräuchlich. Es ſtellte eine zerreibliche geruchloſe Maſſe dar, die einen brennenden Geſchmack beſaß, ſich ſchwer in Waſſer auflöſte und leicht entzünden ließ.

Extractum Filicis aethereum. Dieſes Extract wird durch Ausziehen der männlichen Farrenkrautwurzel mit Äther dargeſtellt. Die Wurzel muß hiezu in den Sommermonaten, am beſten im Auguſt geſammelt, ſchnell getrocknet und gepulvert werden. Sie muß auf dem Bruche ein piſtaziengrünes Anſehen und einen viröſen Geruch haben. Ein Theil der gepulverten Wurzel wird mit 8 Theilen Schwefeläther in einem verſchloſſenen Gefäß (am beſten im Verdrängungsapparat) unter öfterm Umſchütteln kalt ausgezogen, von dem erhaltenen Auszug $\frac{7}{8}$ abdeſtillirt, und die rückſtändige Flüſſigkeit im Waſſerbade zur Honigconſiſtenz verdampft. Die vorwaltenden Beſtandtheile der Farrenkrautwurzel ſind ein eigenthümliches fettes Öl, Harz, Gerbſtoff und ſüßer Extractivſtoff. Der Äther nimmt daraus das Öl und ein braunes Harz auf, mit einer geringen Menge eines ätheriſchen Öls und einer flüchtigen Säure,

wahrſcheinlich Eſſigſäure. Das Extract. filic. iſt daher ein Ölharz von fetter dicklicher Beſchaffenheit, das eine dunkelbräunlichgrüne Farbe, einen ſcharfen bittern Geſchmack und widerlichen eckelhaften Geruch beſitzt. Es kann daraus durch mehrmaliges Ausziehen mit ſeinem 1½fachen Gewicht Alkohol von 0,83 das reine fette Öl (als Rückſtand) dargeſtellt werden, welches dann mit dunkelgrüner Farbe erſcheint, dickflüſſig, von widerlich rancidem Geruch und Geſchmack iſt und bei 0° butterartig erſtarrt. Durch Verdampfen des Alkohols mit Waſſer und Trennen der Flüſſigkeit vom Niederſchlag bleibt das Harz mit grüngelber Farbe zurück. Es iſt anfangs weich, erhärtet jedoch allmählig an der Luft, iſt faſt geruchlos, anfangs geſchmacklos, dann bitter, ſcharf und kratzend ſchmeckend, in Alkohol und Äther leicht löslich, und ſeine Auflöſung in Alkohol gibt mit Waſſer anfangs eine Milch, die ſich bei Überſchuß des Waſſers wieder klärt. Wackenroder erhielt durch Deſtillation der Wurzel mit Waſſer auch etwas weniges ätheriſches, talgartiges, ſehr balſamiſch riechendes und unangenehm balſamiſch ſchmeckendes Öl. Das Extract. filic. aeth. iſt als ein vorzüglich wirkſames Mittel gegen den Bandwurm berühmt.

Extractum Fumariae. Die friſche blühende Erdrauchpflanze liefert das Extract am ſchönſten, wenn man ſie zuerſt auspreßt, dann mit kochendem Waſſer auszieht und ſämmtliche Flüſſigkeiten nach dem Durchſeihen zur Extractdicke verdunſtet. Dieſes Extract iſt grünlich, ſehr glänzend, von eigenthümlichem, faſt narkotiſchem Geruch, ſalzigbitterem Geſchmack, nach einiger Zeit körnig werdend und am Boden des Standgefäßes Salzkryſtalle abſetzend. Der ausgepreßte Saft der Fumaria officinalis enthält einen bittern Extractivſtoff (nach Peſchier dem Corydalin ähnlich), Eiweißſtoff, grünes Satzmehl, ſalzſaures Kali, weinſauren, ſchwefelſ. und fumarſauren Kalk. Aus dem Krautrückſtand läßt ſich ein grünes Weichharz ausziehen. Bleibt der bis zur Syrupsconſiſtenz abgerauchte Saft des Erdrauchs über Nacht an einem kühlen Ort ſtehen, ſo bedeckt ſich der Boden des Gefäßes ganz mit Salzkryſtallen. Winkler (B. Rep. XXXIX. S. 48) fand im Erdrauch eine eigenthümliche Säure an Kalk gebunden. Der fumarſaure Kalk hatte ſich aus dem Extract in Geſtalt größerer und kleinerer kugelförmiger faſt gelber Körner abgeſondert, die durch Sauerkleeſäure zerſetzt wurden, worauf durch Abdampfen der Flüſſigkeit die Säure in Kryſtallen anſchoß, die durch Sublimation, wobei ſie ſich, ohne zu ſchmelzen oder ſich zu zerſetzen, in Form ſtark reizender Nebel verflüchtigte und in Nadeln anſetzte, gereinigt wurde. Die Fumarſäure iſt geruchlos, luftbeſtändig, ſtark ſauer ſchmeckend, und löſt ſich in Waſſer, Alkohol und Äther auf. Mit Baſen bildet ſie eigenthümliche Salze und ſchlägt die Eiſenoxydſalze gelblichbraunroth nieder. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt die Säure mit blaßblauer Flamme. Winkler hat die Fumarſäure auch aus dem ausgepreßten Pflanzenſaft durch Niederſchlagen mit kleeſ. Kalk, Verſetzen der abfiltrirten Flüſſigkeit mit Bleizuckerlöſung in Überſchuß, Zerlegung des zitronengelben Bleiniederſchlags mit Schwefelwaſſerſtoffgas und Abdampfen der Flüſſigkeit dargeſtellt.

Extractum Gentianae. Die gröblich gepulverten Enzianwurzeln können zur Darſtellung des Extracts entweder bloß mit kochendem Waſſer ausgezogen oder auch mit Waſſer gelinde ausgekocht werden. Das auf erſtere Weiſe erhaltene Extract iſt röthlichbraun, durchſcheinend, von einem angenehmen, ſüßlichen Geruch, wie gekochter Pflaumen, und von einem ſtarken bittern, jedoch nicht unangenehmen Geſchmack. Es löſt ſich vollkommen klar in Waſſer auf. Das durch Auskochen der Wurzel erhaltene Extract beſitzt eine mehr braune Farbe. — Die Enzianwurzeln enthalten folgende Beſtandtheile: 1.) Einen eigenthümlichen bittern Extractivſtoff, der den Namen Gentianin erhalten hat und wahrſcheinlich in allen Enzianarten enthalten iſt; 2.) eine flüchtige riechende Materie; 3.) eine vogelleimartige Materie; 4.) eine fette Subſtanz; 5.) eine beſondere Säure; 6.) unkryſtalliſirbaren Zucker; 7.) Gummi; 8.) einen gelben Farbſtoff, und 9.) Holzfaſer. Das Gentianin wird erhalten, wenn die gepulverte Enzianwurzel mit Äther ausgezogen, und der ätherartige Auszug der freiwilligen Verdunſtung überlaſſen wird, wo daſſelbe herauskryſtalliſirt. Wenn man dann den Wurzelrückſtand mit abſolutem Alkohol behandelt, ſo nimmt derſelbe den Reſt des Gentianin und eine Säure, zugleich aber noch andere Stoffe auf; um nun das erſtere zu ſcheiden, verdampft man den Auszug zur Trockne, zieht den Rückſtand mit verdünntem Alkohol aus, verdampft die Auflöſung neuerdings, kocht den Rückſtand mit Waſſer und Magneſia, verdunſtet den Auszug wieder zur Trockne und zieht aus dem erhaltenen Extract mittelſt Äther das Gentianin aus. Die zugeſetzte Magneſia verbindet ſich mit der Säure, und in dem eingedickten Auszug iſt jetzt das Gentianin theils frei, theils auch an Magneſia gebunden enthalten, und nur das erſtere wird von dem Äther aufgenommen. Das an Magneſia gebundene Gentianin kann mit Sauerkleeſäure oder Phosphorſäure ausgeſchieden und dann gleichfalls in Äther aufgelöſt werden. Durch Verdunſten des Äthers ſcheidet ſich dann das Gentianin in Kryſtallen aus, welches man durch Umkryſtalliſiren reinigt. — Das Gentianin erſcheint in gelben Nadeln, iſt geruchlos, ſchmeckt ſehr bitter, entfernt aromatiſch, reagirt weder ſauer, noch baſiſch, ſublimirt, vorſichtig erhitzt unter theilweiſer Zerſetzung in gelben Nadeln, wird durch Vitriolöl verkohlt, löſt ſich leicht in Alkohol und Äther, aber nur wenig in kaltem Waſſer, in größrer Menge in kochendem, und ſcheidet ſich daher aus letzterer Löſung beim Erkalten wieder aus. In den Säuren löſt es ſich leicht auf, die Löſungen deſſelben in verdünnter Schwefel- und Phosphorſäure ſind ungefärbt, die mit ſchwächern Säuren, z. B. Eſſigſäure, gelblich. Alle dieſe Auflöſungen des Gentianins haben einen ſehr bittern Geſchmack. Die wäſſerigen Alkalien löſen es zwar in größerer Menge auf, als das Waſſer, machen aber die Farbe deſſelben dunkler. — Wird die Ausziehung der Enzianwurzel mit Äther, ohne die Kryſtalliſation des Gentianins abzuwarten, durchs Verdunſten concentrirt, ſo bleibt nach dem Erkalten eine gelbe, kryſtalliniſche, aber dabei weiche und klebrige Maſſe zurück. Wird dieſelbe mit abſolutem Alkohol erſchöpft, ſo verhält ſich die zurückbleibende, klebrige, härtliche, grün-

liche, weiße Maſſe in allen Stücken, wie Vogelleim. Dampft man die alkoholigen Auszüge ein und behandelt das Zurückgebliebene mit ſchwachem Alkohol, ſo löſt ſich Alles bis auf eine gewiſſe Menge einer geruch- und geſchmackloſen, grünlichen, fetten Materie auf, die alle Eigenſchaften der fetten Öle beſitzt und ſich, gleich dem Ricinusöl, in ſtarkem Alkohol auflöſt. Der verdünnte Alkohol hat das Gentianin und die Säure aufgenommen. Aus den mit Äther erſchöpften Enzianwurzeln nimmt ſtarker, kochender Alkohol außer dem Reſt von Gentianin auch noch mehr von der vogelleimartigen Materie auf, dann auch eine gelbe, färbende Materie und unkryſtalliſirbaren Zucker. Die mit Äther und Alkohol erſchöpften Enzianwurzeln haben noch einen bittern Geſchmack, von einem kleinen Rückhalt an Gentianin herrührend, ſie geben ſowohl an kaltes, als kochendes Waſſer nichts weiter, als eine gummige Materie ab. Der Rückſtand iſt Holzfaſer. Bei der Deſtillation mit Waſſer geben die Wurzeln auch Spuren eines ätheriſchen Öls; das Deſtillat hat einen widrigen Geruch und ſcharfen Geſchmack. Dem Gehalt an Zucker iſt es zuzuſchreiben, daß durch Gährung aus dem Enzian Branntwein bereitet werden kann.

Extractum Graminis. Die Queckenwurzeln werden einigemal gelinde mit Waſſer ausgekocht, und nachdem die Abkochungen durch Sedimentiren gereinigt ſind, werden ſie zuſammen zuerſt bis zur Hälfte und dann nach nochmaligem 24ſtündigem Stehenlaſſen und Abgießen vom Bodenſatz, bis zur Pillenmaſſe-Conſiſtenz abgeraucht. Man hat vorzüglich am Ende eine nur geringe Wärme anzuwenden, weil das Extract ſonſt leicht einen unangenehmen, brenzlichen Geſchmack und dunklere Farbe erhält. Das Queckenextract enthält viel Schleim und Zucker und geht daher leicht bei dünner Conſiſtenz in die geiſtige Gährung über. Es beſitzt eine braune Farbe, einen ſüßen milden Geſchmack und gibt mit Waſſer eine gelbbraune Auflöſung. Das ſogenannte **Mellago Graminis** wird aus den friſchen Quecken dadurch bereitet, daß man dieſe mit Zuſatz von Waſſer in einem ſteinernen Mörſer zerquetſcht, dann auspreßt, den erhaltenen Saft durch Abſetzenlaſſen reinigt, zur Abſcheidung der eiweißartigen Subſtanz aufkocht, durchſeiht und ihn hierauf bei gelinder Hitze zur Dicke eines friſchen Honigs bringt. Es iſt jedoch zweckmäßiger, die verkleinerten friſchen Quecken mit kochendem Waſſer auszuziehen, die Flüſſigkeit durch ſtarkes Auspreſſen von den Quecken abzuſondern und nach gehöriger Klärung zur angegebenen Conſiſtenz zu verdampfen. Das Mellago Graminis iſt ſehr leicht dem Verderben unterworfen, geht bald in die ſaure Gährung über und kann daher nur in kleiner Quantität vorräthig gehalten werden. Ein ähnliches Präparat wird erhalten, wenn man das dickere Extract mit dem dritten Theil Waſſer verdünnt. — Der vorwaltende Beſtandtheil in den Quecken iſt eine eigenthümliche Zuckerart (ſ. Saccharum), dann Schleim und Extractivſtoff. Wegen des Zuckergehalts können die Quecken auch auf Branntwein und Eſſig benutzt werden.

Extractum Gratiolae. Nach der bair. Phar. wird das Extract aus den getrockneten Blättern und Wurzeln der Gratiola officinalis, wie das Extract. Angelic. durch Ausziehen mit Alkohol und Waſſer dargeſtellt. Das Gratiola-Extract iſt von braunſchwarzer Farbe, von unangenehmem Jalappa-ähnlichem Geruch und ſehr bitterem, eckelhaftem Geſchmack. Nach der preuß. Pharm. ſoll der friſch ausgepreßte Saft aus der Gratiola zur Extractdicke verdunſtet werden. Durch Behandlung des eingedickten Saftes mit Alkohol löſt derſelbe daraus einen ſehr bittern harzigen Stoff auf, und Gummi mit äpfelſaurem Kalk bleibt im Rückſtande. Dieſer harzige mit Extractivſtoff verbundene Beſtandtheil der Gratiola iſt der eigentlich wirkſame Stoff derſelben und wird auch wegen der beigemiſchten Salze, namentlich des eſſigſauren Kalis und Kochſalzes, in kochendem Waſſer gleichfalls aufgelöſt.

Extractum Guajaci ligni. Das geraſpelte gröblich zerſtoßene Guajakholz wird zuerſt mit kochendem Waſſer einige Tage macerirt und dann mehrmals mit einer nicht zu großen Menge Waſſer ausgekocht. Hat man alsdann den ganzen Auszug einige Stunden ruhig abſetzen laſſen, ſo wird er behutſam vom entſtandenen Satz abgegoſſen und anfangs über mit Aſche gedämpftem Kohlenfeuer, zuletzt aber im Waſſerbade zur gehörigen Conſiſtenz abgedampft. Das Guajakholz-Extract enthält ſehr viel harzige Theile, die beim Auskochen des Holzes mit Waſſer durch die in dieſem löslichen Beſtandtheilen mit aufgenommen werden, deren Ausſcheidung dadurch verhütet werden kann, daß man beim Verdampfen gegen das Ende etwas Alkohol zuſetzt und die Maſſe gut durch einander rührt; doch behält das Extract ein griesliches Anſehen. Nach Trommsdorfs Unterſuchung (Trommsd. Jour. 21. B. 1. St.) beſteht das Guajakholz aus Harz, bitterm, kratzendem Extractivſtoff, ſchleimigem Extractivſtoff mit einem pflanzenſauren Kalkſalz verbunden und einem dem in der Guajacrinde enthaltenen gleichkommenden Hartharze. Die holzigen Theile betragen in 1000 Th. 694 Theile. Das eigentliche Harz (S. Resina Guajaci) des Guajakholzes iſt ganz identiſch mit dem im Handel vorkommenden natürlichen Guajakharz; das der Rinde dagegen iſt von demſelben durchaus verſchieden und ſcheint ziemlich unwirkſam zu ſeyn. Der bittere kratzende Extractivſtoff der Rinde kommt aber mit dem des Holzes überein. Der kratzende Extractivſtoff (Guajacin) wurde von Trommsdorff aus dem Guajakholz und der Rinde durch Ausziehen derſelben mit Alkohol, Deſtillation des mit W. verſetzten Auszugs, Verdampfen der rückſtändigen, von Harz getrennten, wäſſerigen Flüſſigkeit zur Trockne, Ausziehen des Rückſtandes mit Alkohol, Verdampfen des geiſtigen Auszugs, Auflöſen des trocknen Rückſtandes in Waſſer, Fällen des Filtrats mit verdünnter Schwefelſ. und Auswaſchen des Niederſchlags dargeſtellt. Er iſt eine feſte, dunkelgelbe, ein hellgelbes Pulver liefernde, in der Hitze ſich aufblähende und mit aromatiſcher Dampf-Entbindung ſich zerſetzende Maſſe. Sein Geſchmack iſt kratzend bitter; er löſt ſich in kaltem Waſſer wenig, in heißem leicht, in Alkohol am leichteſten auf, ſeine Löſungen reagiren weder ſauer, noch baſiſch;

ſtarke Säuren fällen daraus das Guajacin, das dann harzartig zuſammenklebt. In Äther iſt das Guajacin unlöslich. In der Tinctur. Guajaci, die von Landerer durch Digeſtion an der Sonne bereitet worden war, bemerkte derſelbe beim Auspreſſen am Boden des Glaſes Kryſtallanhäufungen von kleinen, nadelförmigen, zarten, geruchloſen, aber bitterlich ſcharf, beinahe brennend und aromatiſch ſchmeckenden Kryſtallchen, welche Lakmus rötheten. Dieſer Stoff, von Landerer Guajacin genannt, ſcheint ein Unterharz zu ſeyn.

Extractum Helenii s. Enulae. Man bereitet dieſes Extract durchs Digeriren der zerſchnittenen Alantwurzeln mit verdünntem Alkohol und nachherige Ausziehung der mit Alkohol behandelten Wurzeln mit kochendem Waſſer. Zur letzten Ausziehung wird dann bis zur aufhörenden Trübung Alkohol zugeſetzt und nach erfolgter Klarſeihung und Zumiſchen des erſten ebenfalls klar geſeihten geiſtigen Auszugs der Alkohol durch gelinde Deſtillation abgezogen, und der Rückſtand bis zur Extractdicke verdampft. Sollte die Flüſſigkeit nach Entfernung des Alkohols nicht klar erſcheinen, ſo koche man ſie zur Abſonderung des Inulins mit Eiweiß auf, wo man dann ein vollkommen klares, hellbraun gefärbtes Extract von ſtarkem aromatiſchen Geruch und ſchleimig etwas ſcharfem Geſchmack erhalten wird. Die Alantwurzel enthält einen eigenen ſtärkmehlartigen Stoff, Inulin genannt, der ſchon bei Amylum beſchrieben worden iſt. Ihre übrigen Beſtandtheile ſind ein ätheriſches Öl, Alantkampher, Harz, ſcharfes Weichharz und Extractivſtoff. Der Alantkampher kryſtalliſirt aus dem durch Deſtillation der Wurzel mit Waſſer erhaltenen öligen Deſtillat oder aus der geiſtigen Tinktur derſelben in weißen, ſeidenglänzenden, büſchelförmig vereinten Säulchen oder Würfeln, beſitzt anfangs den Geruch und Geſchmack des Alants, wird aber mit der Zeit geruch- und geſchmacklos. In Waſſer und kaltem Alkohol iſt er ſchwer löslich, in heißem Alkohol, in Äther und ätheriſchen Ölen löſt er ſich aber leicht auf. Er iſt wahrſcheinlich nur ein Hydrat des Alantöls. Das Harz erhielt Herberger (Rep. n. R. 1. S. 268) ſchön kryſtalliſirt.

Extractum Hellebori nigri. Zur Bereitung dieſes Extracts muß man die friſchgeſammelte und leicht getrocknete Wurzel anwenden, da die im Handel vorkommende theils durch Alter, theils durch ſorgloſes Aufbewahren ihre Wirkſamkeit größtentheils verloren hat. Das Extract wird wie das vorige bereitet, oder man kocht auch die Wurzel nach vorheriger Ausziehung mit Alkohol einmal mit Waſſer aus und verdampft die klargeſeihte Abkochung, mit dem nach Abziehung des Alkohols verbliebenen Rückſtand des geiſtigen Auszugs vermiſcht, zur Extractdicke ab. Das Extract iſt von ſchwarzbrauner Farbe, von anfangs ſüßlichem, dann ſehr ſcharfem, bitterem Geſchmack, und die wäſſerige Auflöſung deſſelben ſehr trübe. Die Beſtandtheile der Rad. Hellebor. nigr. ſind: ein ſcharfes mit einer flüchtigen Säure verbundenes Weichharz, ein flüchtig widrig riechendes Öl und bitterer Extractivſtoff. Nach Feneulle und Capron enthält die Wurzel auch mehrere Salze und namentlich gallus-

ſaures Kali und gallusſaure Kalkerde, indem die Abkochung derſelben in Eiſen-auflöſungen einen ſchwarzen Niederſchlag erzeugt, ohne daß ſie den thieriſchen Leim niederſchlägt.

Extractum Hellebor. alb. In der weißen Nießwurzel von Veratrum album, in den Sabadillſamen Veratrum Sabadilla, und in andern Veratrum-Arten finden ſich 2 eigenthümliche Pflanzenalkaloide, Veratrin und Sabadillin genannt, die die eigenthümliche giftige Wirkung der genannten Pflanzen bedingen und im iſolirten Zuſtand dargeſtellt werden können. Ein Extract aus der weißen Nießwurzel würde daher am zweckmäßigſten, nach Buchners Vorſchlag, durch Ausziehung der verkleinerten Wurzel mit Alkohol, Abdampfen des geiſtigen Auszugs zur Extractconſiſtenz, Auflöſen des Extracts in wenigem Waſſer und nochmaliges Abdampfen der klaren Löſung zu bereiten ſeyn.

Zur Darſtellung der beiden Pflanzenalkaloide der Veratrum-Gattung verfahre man folgendermaſſen: Gehörig verkleinerter Sabadillſamen wird zu wiederholtenmalen mit kochendem Alkohol von 0,85 extrahirt; von den erhaltenen klar filtrirten Tinkturen wird hierauf der Alkohol abdeſtillirt, und das zurückbleibende dunkelbraune Extract ſo oft mit durch Schwefelſäure ſtark angeſäuertem Waſſer ausgekocht, als noch kohlenſaures Alkali einen Niederſchlag darin hervorbringt. Aus der Flüſſigkeit, welche zur Entfärbung mit Blutlaugenkohle behandelt werden kann, ſcheidet ſich, wenn ſie 24 Stunden ruhig ſtehen bleibt, ein fettes Öl aus, von welchem ſie durch Filtriren durch doppeltes Papier befreit werden muß, worauf man aus der hellen Flüſſigkeit das Alkaloid mit kohlenſaurem Natrum niederſchlägt. Das Alkaloid läßt ſich am beſten von der Flüſſigkeit trennen, wenn man nach Simon (Berl. Jahrb. XXXV. I. 129) die Fällung in einem zinnernen Keſſel vornimmt und die Flüſſigkeit ziemlich alkaliſch macht, dann den Keſſel aufs Feuer ſetzt, wo das Veratrin, noch ehe der Kochpunkt eintritt, wie hartes Harz, zuſammenfließt und leicht abgenommen werden kann. Daſſelbe wird nun wieder in verdünnter Schwefelſäure aufgelöſt, und die Löſung ſo lange mit Salpeterſäure tropfenweiſe verſetzt, als noch eine ſchwarze, pechartige Maſſe niederfällt. Von dieſer abfiltrirt, wird nun die Löſung mit einer ſehr verdünnten Kalilauge gefällt, der Niederſchlag gut gewaſchen wieder in ſtarkem Alkohol aufgelöſt, und der Alkohol durch gelindes Verdunſten entfernt. Es bleibt jetzt eine gelbliche, harzähnliche Maſſe zurück, beſtehend aus Veratrin, Sabadillin, einer andern nicht kryſtalliſirenden Baſe und einer nicht baſiſchen Subſtanz. Man trennt ſie auf die Weiſe, daß man die Maſſe mit Waſſer kocht, welche Veratrin und die nicht baſiſche Subſtanz ungelöſt läßt, welche letztere durch Äther getrennt werden, der das Veratrin auflöſt. Nach Verdunſten des Äthers bleibt daſſelbe in Geſtalt weißer, durchſcheinender Lamellen zurück, welche beim gelinden Erwärmen ſpröde zerreiblich werden. In der Abkochung befindet ſich nun das Sabadillin mit der andern Baſe aufgelöſt. Wird die heiße Auflöſung etwas abgedampft und dem Erkalten überlaſſen,

ſo ſchießt das Sabadillin in ſchwach roſenfarbenen Kryſtallen an, welche beim Umkryſtalliſiren ganz farblos erhalten werden. Aus der Flüſſigkeit, woraus das Sabadillin angeſchoſſen iſt, ſcheiden ſich bei weiterem Abdampfen ölartige Tropfen ab, und es bleibt zuletzt ein roſenrothes, mit Säure keine kryſtalliſirbaren Salze lieferndes, aber alkaliſch reagirendes und jene vollſtändig neutraliſirendes gummiharziges Alkaloid zurück. Dieſe Subſtanz kann aber nach Berzelius (Jahresbericht 14. S. 260) eine der andern Baſen im unreinen Zuſtande ſeyn, analog dem Chiniodin. Der Rückſtand, welcher nach Behandlung des unreinen Veratrins mit Äther bleibt, iſt ein brauner, harter, harzähnlicher Körper, löslich in Alkohol und Säuren, welche letztere davon nicht neutraliſirt werden. — Merk zieht die gepulverten Sabadillſamen mit kochendem und mit Salzſäure geſäuertem Waſſer wiederholt aus, verdampft die Auszüge zur Syrupsdicke, ſetzt ſo lange Salzſäure zu, als Trübung entſteht, filtrirt, zerſetzt das Filtrat mit überſchüſſigem Ätzkalk, digerirt den gewaſchenen Niederſchlag mit Alkohol, verdampft den Auszug, löſt den Rückſtand in verdünnter Eſſigſäure auf, fällt das unreine Alkaloid mit Ammoniak und zieht das Veratrin mit Äther aus. Aus der zurückgebliebenen extractähnlichen Maſſe wird dann durch kochendes Waſſer auf die vorangeführte Weiſe das Sabadillin erhalten. — Simon hält für nothwendig, den Sabadillſamen, bevor man ihn zur Darſtellung der Alkaloide verwendet, von den Hüllen dadurch zu befreien, daß man ihn durch ein geeignetes Drahtſieb fallen läßt; doch bleibt dabei die kleinere Hälfte in den Hüllen zurück; dieſer Theil wird durch Stoßen in einem eiſernen Mörſer mit hölzerner Keule getrennt, und durch daſſelbe Sieb geſchieden, der Same hierauf durch Ausſchwenken im Freien völlig von den Kapſeltheilen getrennt, und nur der ganz reine ſchwarze Same verarbeitet. 40 Pfund käuflichen Samens liefern gewöhnlich 12 Pfund gereinigten. Dieß mühſame Enthüllen gewährt jedoch den Vortheil, daß dadurch die Verunreinigung des Veratrins mit den extractiven Stoffen der Hülle vermieden wird. Der Same iſt am beſten auf einer Mühle unter Befeuchten mit Alkohol zu verkleinern, da das Stoßen wegen des ſehr reizenden Staubes ſehr gefährlich werden kann. — Basmer (Archiv d. Pharm. II. 1. S. 74) kocht 10 Pfund Sabadillſamen mit Waſſer und 10 Unzen Vitriolöl aus, wiederholt das Auskochen mit der Hälfte Vitriolſäure und hinreichendem W. und kocht zuletzt den Rückſtand noch einmal mit bloßem Waſſer aus. Sämmtliche Flüſſigkeiten werden filtrirt, mit kohlenſ. Kali neutraliſirt und zur Extractdicke eingedampft. Die Abkochung iſt nicht ſehr ſchleimig, daher auch die Extractmaſſe nicht bedeutend. Das erhaltene Extract iſt noch warm mit Alkohol zu verdünnen, mehrmals damit auszuziehen, der Alkohol durch Deſtillation zu trennen, der Rückſtand mit verdünnter Schwefelſäure aufzunehmen, und das Alkaloid aus dieſer Auflöſung mit kohlenſ. Natrum zu fällen, von welchem letztern einen Überſchuß und ſo viel zuzuſetzen iſt, bis keine Trübung mehr erfolgt. Nach dieſem Verfahren wird noch einmal ſo viel Alkaloid gewonnen, als nach andern Methoden, welches nur auf die gewöhnliche Weiſe weiter behandelt werden muß. Das Abdampfen der

mit Kali geſättigten Flüſſigkeit gewährt den Vortheil, daß kein Alkaloid in der Lauge zurückbleibt, denn obgleich es in W. unauflöslich iſt, ſo wird es doch von dieſer Flüſſigkeit leichter aufgenommen.

Das Veratrin beſitzt als Hydrat eine weiße Farbe, nimmt aber, ſobald es ſein Waſſer verliert, eine braune Farbe an, ſpröde und zerreiblich. Es iſt luftbeſtändig, geruchlos, aber mit einem ſcharfen, brennenden, jedoch nicht bittern Geſchmack begabt. Eine geringe Menge davon als Staub in die Naſe gebracht, erregt ſehr heftiges Nieſen, Kopfſchmerz und Eckel; in den kleinſten Gaben eingenommen, bringt es das heftigſte Erbrechen und Purgiren hervor und wirkt leicht tödtlich, daher es auch Pfaff den weißen Arſenik des Pflanzenreichs nennt. Schon das Einſtreuen des gepulverten Sabadillſamens oder der weißen Nießwurzel auf offene Stellen, z. B. auf einen ausgeſchlagenen Kopf hat Raſerei, ja den Tod bewirkt. In gelinder Wärme ſchmilzt es leicht, in ſtärkerer Hitze wird es unter Ammoniakentwicklung zerſetzt, verflüchtigt ſich jedoch nach Merk beim vorſichtigen Erhitzen vollſtändig. In Waſſer iſt es unauflöslich; in Alkohol und Äther löſt es ſich aber leicht auf; die Löſungen reagiren alkaliſch. Die Säuren neutraliſirt es vollſtändig, gibt aber nur in völlig gereinigtem Zuſtande mit Schwefelſäure und mit Salpeterſäure kryſtalliſirende Salze. Die Veratrinſalze ſind leicht löslich, ſcharf und brennend ſchmeckend; Alkalien ſchlagen aus ihren Auflöſungen das Veratrin als weißes Pulver nieder, und Galläpfelinfuſion oder jede andere Gerbſtoff enthaltende Flüſſigkeit fällt daraus gerbſtoffſaures Veratrin in faſt unlöslichen Flocken. Bringt man einige Tropfen Veratrinlöſung mit einigen Tropfen rauchender Schwefelſäure zuſammen, ſo entſteht an dem Berührungspunkte der Flüſſigkeiten eine rothe Färbung von größerer oder geringerer Tiefe nach der Concentration. Je verdünnter die Veratrinlöſung iſt, deſto mehr Schwefelſ. wird zur Erzeugung der Reaction erfordert, und deſto weniger intenſiv iſt die Farbe. Übrigens zeigen alle Veratrinſalze dieſe Färbung, am ſchönſten das eſſigſaure. Engliſche, nicht rauchende Schwefelſäure gibt keine Reaction; überhaupt iſt dieſe um ſo ſchwächer, je ſchwächer die Säure iſt; der Grund derſelben ſcheint daher in der Verwandtſchaft der rauchenden Schwefelſäure zum Waſſer zu liegen. Das Veratrin beſteht aus 34 At. Kohlenſt., 2 At. Stickſtoff, 43 At. Waſſerſt., 6 At. Sauerſtoff. Aus der weißen Nießwurzel läßt ſich nach demſelben Verfahren, wie aus den Sabadillſamen, das Veratrin darſtellen.

Das Sabadillin bildet weiße kleine ſternförmige Kryſtalle von unerträglich ſcharfem Geſchmack und giftiger Wirkung, welche viel ſchwerer ſchmelzen als das Veratrin und dann ſchnell unter Zurücklaſſung einer beträchtlichen Menge Kohle zerſetzt werden; das Sabadillin iſt in kochendheißem Waſſer löslich, woraus es ſich beim Erkalten abſetzt, jedoch weniger vollſtändig aus einer Löſung in reinem Waſſer, als aus der Löſung, woraus es ſich zuerſt abſetzt. In Alkohol iſt es ſehr leicht löslich, woraus es aber nie kryſtalliſirt zu erhalten iſt. In Äther iſt es unlöslich. Alle ſeine Löſungen reagiren ſtark alkaliſch. Mit verdünnten Säuren neutraliſirt, gibt es kryſtalliſirbare,

ſehr ſcharf ſchmeckende Salze. Concentrirte Säuren zerſetzen daſſelbe. Das Sabadillin beſteht nach Couerbe aus 20 Kohlenſtoff, 2 Stickſtoff, 26 Waſſerſtoff, 5 Sauerſtoff.

Durch Äther läßt ſich aus den Sabadillſamen ein gelbes fettes talgartiges Öl abſcheiden, welches ſtark ſauer reagirt und eine eigene Säure, die Sabadillſäure, enthält. Man erhält dieſe Säure iſolirt, wenn man das Öl mit Kali verſeift, die Seife durch Weinſteinſäure zerlegt, das Gemiſch der Deſtillation unterwirft, die erhaltene, wäſſerige, ſauer und ſtark riechende Flüſſigkeit mit Barytwaſſer verſetzt, und dann die neue Säure durch Phosphorſäure und Sublimation mit wenigem Waſſer abſcheidet. Sie erſcheint in weißen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 20° ſchmelzen, dann ſogleich ſublimiren, nach Butterſäure riechen und ſich in Waſſer, Alkohol, Äther und Ölen auflöſen. In den Sabadillſamen und der weißen Nieswurzel ſcheinen die Alkaloide an Gallusſäure gebunden zu ſeyn.

Extractum Hippocastani. Man bereitet dieſes Extract aus der im Frühjahr geſammelten Rinde der nicht gar zu alten Äſte des Roßkaſtanienbaums mittelſt Auskochen derſelben mit Waſſer, oder auf dieſelbe Weiſe, wie das Chinaextract, durch Extrahiren der Rinde mit Alkohol und nachheriges Auskochen der mit Alkohol behandelten Rinde mit Waſſer. Dieſes Extract kommt im Anſehen, Geruch und Geſchmack dem Chinaextract ſehr nahe, wird aber leicht von demſelben dadurch unterſchieden, daß ſeine Auflöſung, in vielem Waſſer gegen einen dunklen Körper gehalten, oder von oben her beſehen, vortrefflich himmelblau changirt.

Die Beſtandtheile der Roßkaſtanienrinde ſind: Eiſengrünender Gerbſtoff, bitterer Extractivſtoff (Schillerſtoff) und Hartharz. In den Früchten findet ſich Stärkmehl, Bitterſtoff, fettes Öl und Saponin. Nach Trommsdorff (Annal. der Ph. XIV. S. 189) läßt ſich der Schillerſtoff aus der Rinde nach folgendem Verfahren iſolirt darſtellen. Man übergieße dieſelbe in einer Deſtillirgeräthſchaft mit der ſechsfachen Menge Alkohol von 80 PC., gebe Anfangs gelindes Digeſtionsfeuer, erhitze dann zum Sieden, filtrire noch warm, behandle den Rückſtand nochmals mit der Hälfte des Alkohols und preſſe den Rückſtand aus. Die filtrirten Tinkturen werden bis auf ⅛ Rückſtand abdeſtillirt, und letzterer wird dann mehrere Wochen in einer Schale offen hingeſtellt. Der Schillerſtoff ſcheidet ſich dabei in unreinem Zuſtande aus; man befreie ihn durch kaltes Waſſer möglichſt von den anhängenden Theilen und löſe ihn wiederholt in der kleinſten möglichen Menge ſiedenden ätherhaltigen Alkohols, aus welcher Löſung er ſich beim Erkalten ausſcheidet und zwiſchen Druckpapier gepreßt wird. Man wiederhole dieß, bis der Schillerſtoff ſchneeweiß iſt und beim Verbrennen keine Spur Aſche hinterläßt. Alle abfallenden Flüſſigkeiten ſammle man, waſche die Papiere mit Waſſer aus, fälle dann aus der vereinigten Flüſſigkeit den Gerbſtoff durch Leimlöſung, knete die elaſtiſche, braune Materie mit heißem, verdünntem Alkohol, enge die erhaltene Flüſſigkeit ein und laſſe durch Ruhe den Schiller-

ſtoff abſetzen, den man, wie vorhin, reinigt. Auch aus der hiebei erhaltenen geiſtigwäſſerigen Flüſſigkeit kann man noch Schillerſtoff erhalten. Ein anderes Verfahren, den Schillerſtoff darzuſtellen, hat Jonas (Annal. d. Phar. XV. S. 80) beſchrieben. — Der Schillerſtoff erſcheint als ein lockeres, farbloſes, ſich an das Papier anhängendes Pulver; beim langſamen Erkalten ſeiner Auflöſung in Alkohol ſondert er ſich in kleinen, weißen Körnchen aus. Er iſt das ſchillernde Princip der Roßkaſtanienrinde, der Rinde des Fraxinus excelsior u. a. m. und ein indifferenter, bitterer, ſtickſtofffreier Extractivſtoff. Sein Geſchmack iſt der Weidenrinde ähnlich. Er iſt in 12,66 Th. kochendem Waſſer auflöslich; bei gewöhnlicher Temperat. erfordert er aber 672 Th. W. zur Auflöſung. Beim Erkalten der heißen Löſung gerinnt Alles zu einer lockern, weißen Maſſe. Seine Löſung in kaltem Waſſer iſt farblos, ſchillert ſchwach blau, aber mit Brunnenwaſſer verſetzt weit ſtärker und himmelblau. Noch 1500000 Th. W. werden durch 1 Th. Schillerſtoff ſchwach ſchillernd. Die Abkochung der Roßkaſtanienrinde, welche, während ſie warm iſt, gelbbraun, nach ihrer Erkaltung aber trübe erſcheint, wird daher, mit vielem Waſſer verdünnt, ſchillernd. Von ſiedendem Alkohol von 0,79 ſp. G. erfordert 1 Th. Schillerſtoff 24 Th., ſich beim Erkalten wieder als eine lockere Maſſe ausſcheidend. In Äther iſt er kaum löslich, etwas mehr in gewöhnlichem, waſſerhaltigem. Von einem ſiedenden Gemiſch aus 1 Äther und 5 Th. abſol. Alkohol werden 17 Th. erfordert und die Löſung ſchillert nur ſchwach; läßt man aber einen Tropfen davon in eine große Menge W. fallen, ſo ſchillert dieſe ſehr ſtark. Die Löſungen des Schillerſtoffs reagiren ſauer und durch Zuſatz von Säuren wird der wäſſerigen Löſung des Schillerſtoffs die ſchillernde Eigenſchaft benommen. Wenige Tropfen eines Alkali ſtellen das Schillern wieder her und erhöhen die ſchillernde Eigenſchaft. Der Schillerſtoff wird aus ſeiner wäſſerigen Löſung durch kein Metallſalz gefärbt. Im Platintiegel über der Alkoholflamme erhitzt, ſchmilzt der Schillerſtoff unter ſtarkem Aufblähen zu einer dunkelbraunen Flüſſigkeit, dabei dicke, weiße, entzündliche, wie verbrannter Zucker riechende Dämpfe ausſtoßend, und die voluminöſe Kohle verſchwindet endlich völlig. In einem Deſtillirgefäß erhitzt gibt der Schillerſtoff orangegelbe ſich verdichtende Dämpfe, etwas braunes Brenzöl und wenig Gas. Etwas Waſſer löſt die Deſtillationsprodukte zu einer trüben brenzlich riechenden, ſauren Flüſſigkeit auf. Der Schillerſtoff beſteht aus 52 Kohlenſt., 5 Waſſerſtoff, 42 Sauerſtoff.

Extractum Humuli lupuli. Das Hopfenextract durch Ausziehen der Fruchtzapfen der weiblichen Pflanze des Hopfens, welche allein kultivirt wird, mit kochendem Waſſer bereitet, enthält als wirkſamen Beſtandtheil einen bittern Extractivſtoff, der in Verbindung mit einem ätheriſchen Öl, Gerbſtoff und Harz den vorzüglichſten Beſtandtheil des Hopfens ausmacht. Die Fruchtzapfen des Hopfens beſtehen aus dünnen, durchſcheinenden, nervigen, biegſamen Schuppen, die an der Baſis mit einem gelben, mit der Zeit ſchön orangeroth werdenden, glänzenden, körnigen Staub, Hopfenmehl (Lupulin),

beſetzt ſind, der ſich leicht von dem trocknen Hopfen durch Schütteln und Klopfen in einem Sack und Abſieben erhalten läßt. Das Hopfenmehl befindet ſich auch häufig auf allen jungen Blättern und Trieben der Pflanze, und fällt in dem Maße ab, als das Blatt groß wird. Das Lupulin iſt gelblichweiß, körnig, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wird durch die Wärme der Hand weich und klebend, hat einen gewürzhaften, ſtarken, etwas narkotiſchen Geruch und einen aromatiſch kräftig bittern Geſchmack. Es brennt mit Flamme ohne Rauch. Es iſt das Wirkſame in dem Hopfen als Stärkungs- und antiſcorbutiſches Mittel in der Medizin und was dem Bier den eigenthümlichen Geſchmack und die verdauende Kraft ertheilt, das Sauerwerden deſſelben verhindert, im Übermaße aber narkotiſch wirkt. Das Waſſer zieht einen bittern Extractivſtoff aus dem Lupulin, ebenſo der Alkohol, der noch ein beſſeres Löſungsmittel für daſſelbe iſt, als das Waſſer. Bei der Deſtillation mit Waſſer gibt es ein flüchtiges Öl von durchdringendem, ſcharfem Geruch, wie das Lupulin ſelbſt, das ſich in bedeutender Menge in Waſſer auflöſt; dieſes Öl verharzt ſich allmählig in dem Hopfen, daher dieſer durch langes Liegen an Kraft verliert. Das Lupulin wird als Arzneimittel angewendet und am zweckmäßigſten mit Alkohol extrahirt.

Extractum Hyoscyami. Dieſes Extract iſt aus Hyoscyamus niger, wie das Extract. Conii macul. und die andern narkotiſchen Extracte zu bereiten. Um es auf längere Zeit aufzubewahren, fülle man die Gefäße bis zum Rande an, bedecke ſie nach völligem Erkalten des Extracts mit Wachspapier, dieſes feſt aufdrückend, und verſchließe dann das Gefäß möglichſt luftdicht. Das Bilſenkrautextract iſt von braungrünlicher Farbe, ſtark narkotiſchem Geruch, ſüßlichſalzigem Geſchmack. Das friſch bereitete enthält kein freies Ammoniak, entwickelt es aber beim Zuſammenreiben mit Kalk. Das ſchon längere Zeit aufbewahrte Extract zeigt aber freies Ammoniak. Ein durch Extraction der getrockneten Bilſenkrautblätter mit verdünntem Alkohol bereitetes Extract riecht ebenfalls ſehr narkotiſch und hat einen bittern Geſchmack. Buchner empfiehlt auch hier die ſchon früher angegebene Verfahrungsweiſe, um vorzüglich wirkſame Extracte zu bereiten, wozu ſich beſonders die Samen eignen, welche ſich auch dadurch empfehlen, daß ſie wohl ſtets von gleicher Wirkſamkeit ſind, wogegen die Blätter in verſchiedenen Jahrgängen nicht gleiche Kräfte beſitzen und beim Aufbewahren leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, eine Art Gährung erleiden und an Wirkſamkeit verlieren. Aus den Samen kann vorher das fette Öl durch kaltes Preſſen abgeſondert werden; doch muß man etwas Waſſer zuſetzen, wenn die Samen ſehr ausgetrocknet ſind. Ein ſolches aus den Samen dargeſtelltes Extract iſt von der größten Wirkſamkeit, erweitert die Pupille außerordentlich und iſt nicht reizend. Du Menil (Arch. d. Ph. V, 62) befeuchtet den Bilſenſamen mit ſo viel Waſſer, daß ein dicklicher Brei entſteht, preßt ihn gut aus und wiederholt das nehmliche Verfahren. Die erhaltene ſehr conſiſtente Emulſion wird mit ihrem gleichen Volumen Alkohol von 0,89 zuſammengeſchüttet, die über einem zu Boden gefallenen Magma

ſtehende Flüſſigkeit abgegoſſen, letztere nochmals mit Alkohol verſetzt und filtrirt. Das rückſtändige Bilſenſamenpulver iſt nun noch mit ſiedendheißem Waſſer zu extrahiren, die durchs Auspreſſen erhaltene Flüſſigkeit zur Syrupsconſiſtenz einzudampfen und dieſelbe mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol zu verſetzen, nach einiger Zeit zu filtriren, das Filtrat mit dem aus der Emulſion erhaltenen zu vereinigen, Waſſer zuzuſetzen und der Alkohol bei gelindem Feuer abzudeſtilliren. Der Rückſtand liefert dann durchs Verdunſten ein ſehr wirkſames Extract.

Lindberſon ſtellte aus dem Bilſenkraut nach Runges Methode einen narkotiſchen Stoff dar, indem er den filtrirten Auszug des Bilſenkrauts mit Bleieſſig fällte, die überſtehende Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoffgas von dem überſchüſſigen Bleiſalz befreite, dann filtrirte, zur Trockne abrauchte, den Rückſtand mit Alkohol auszog und die geiſtige Löſung, die eine feurig rothe Farbe hatte, verdampfte. Der ſo erhaltene, mit Eſſigſäure verbundene, narkotiſche Stoff war in Waſſer vollkommen löslich und bewirkte eine ſtarke Dilatation der Pupille. Iſolirt iſt der narkotiſche Stoff der Bilſenkrautpflanze jedoch erſt vor Kurzem von Geiger und Heſſe dargeſtellt worden. Er hat den Namen Hyoſcyamin erhalten. Am leichteſten läßt es ſich aus den Samen des Bilſenkrauts darſtellen, die man zerquetſcht, mit $\frac{1}{50}$ ſchwefelſäurehaltigem Alkohol auszieht, den Auszug filtrirt, das Filtrat mit gepulvertem, ätzendem Kalk im Überſchuß verſetzt und die Flüſſigkeit filtrirt. Das Filtrat wird jetzt mit Schwefelſäure etwas überſättigt, abermals filtrirt und davon der Alkohol in gelinder Wärme zuerſt bis auf $\frac{1}{4}$ abdeſtillirt, der übrige aber unter Zuſatz von Waſſer durch Erwärmen völlig entfernt. Der wäſſerige Rückſtand wird nun mit kohlenſaurer Kalilöſung neutraliſirt, filtrirt und jetzt mit einem großen Überſchuß von kohlenſ. Kali verſetzt, das Gemenge mit Äther wiederholt ausgezogen, der Äther durch Deſtillation getrennt, und der Rückſtand in Waſſer aufgelöſt. Die wäſſerige Auflöſung ſchüttle man mit der doppelten Menge Äther-Alkohol und Blutlaugenkohle ſo lange, bis eine abfiltrirte Probe völlig wäſſerhell erſcheint, ziehe dann von der filtrirten Flüſſigkeit den Äther-Alkohol durch gelinde Wärme ab und bringe endlich den Rückſtand durch behutſames Verdunſten zur Trockne. Das zurückbleibende Hyoſcyamin erſcheint als eine farbloſe, zähe Maſſe, die, nochmals in Alkohol aufgelöſt, durch langſames Verdunſten daraus in ſternförmig vereinigten, ſeidenglänzenden Nadeln dargeſtellt werden kann. Das Hyoſcyamin läßt ſich auch aus dem ausgepreßten und filtrirten friſchen Bilſenkrautſaft darſtellen, den man mit Kalk verſetzt, filtrirt, das Filtrat mit kohlenſ. Kali überſetzt und die Flüſſigkeit, wie oben, mit Äther u. ſ. w. behandelt. Es wird jedoch auf dieſem Wege nur wenig Hyoſcyamin gewonnen, und noch geringere Ausbeute liefert das in Waſſer gelöſte Extr. hyoscyam. und das mit ſäurehaltigem Alkohol ausgezogene, trockene Kraut. — Das Hyoſcyamin iſt, ſcharf getrocknet, geruchlos, im feuchten Zuſtande aber widerlich, betäubend, tabackähnlich riechend, und hat einen ſcharfen, widerlichen Geſchmack. Es wirkt giftig und leicht tödtlich, erweitert die Pupille ſtark und anhaltend,

wenn es ins Auge gebracht wird. In Waſſer iſt es ſchwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, die Löſungen reagiren alkaliſch. Mit Waſſer gekocht, verflüchtigt es ſich in geringer Menge; denn das Deſtillat iſt pupillenerweiternd. Es ſchmilzt in der Hitze zu einer ölähnlichen Flüſſigkeit und verflüchtigt ſich in ſehr gelinder Hitze faſt ganz unzerſetzt; in ſtärkerer Hitze aber wird ein Theil unter Entwicklung von brenzlich ammoniakaliſchen Dämpfen ganz verkohlt. Die wäſſerige Löſung des Hyoſcyamins wird, wie die aller organiſchen Alkaloide durch Jodtinctur mit Kermesfarbe verdickt und von Gallustinctur weiß gefällt. Mit Ätzlauge erhitzt, verliert es ſeine giftigen Eigenſchaften und geht unter Ammoniakentwicklung in eine braune, harzähnliche Maſſe über. Die verdünnten Säuren neutraliſirt das Hyoſcyamin vollſtändig und gibt zum Theil kryſtalliſirbare und luftbeſtändige, geruchloſe, aber ſcharf ſchmeckende und giftig wirkende Salze.

Ilex Aquifolium (Stechpalme) liefert durch Auskochen mit Waſſer einen eigenthümlichen, aber noch nicht rein dargeſtellten Extractivſtoff, Ilicin genannt, der als Surrogat des ſchwefelſauren Chinins ſehr gerühmt wird. Er wird nach Deleſchamps auf folgende Weiſe dargeſtellt: Getrocknete und gröblich zerſtoßene Stechpalmenblätter werden durch Auskochen im papinianiſchen Topf erſchöpft, die durch ein Colatorium geſeihte Abkochung bis zu $\frac{2}{3}$ abgedampft und hierauf mit Bleieſſig vollſtändig gefällt. Die Flüſſigkeit, jetzt klebrig und dicker ſcheinend, wird mit $\frac{1}{16}$ (der verwendeten Blätter) kohlenſ. Kali anhaltend geſchüttelt, wodurch der klebrige Zuſtand aufgehoben, auch der geringe Überſchuß von Bleiſalz größtentheils entfernt wird. Man filtrire nun die Flüſſigkeit von dem Niederſchlag ab, waſche das Filter mit deſt. Waſſer aus, verſetze das Filtrat mit $\frac{1}{32}$ verdünnter Schwefelſäure, welche einen weißen Niederſchlag erzeugt, trenne das ſauer gewordene Liquidum von dem neu gebildeten Niederſchlag, ſättige ſolches mit Kalkcarbonat, filtrire die Flüſſigkeit und verdampfe letztere zur Extractconſiſtenz. Aus dieſem Extract nimmt Alkohol eine lichtbraune, ſehr hygroskopiſche Materie auf, die auf Tellern in der Trockenkammer ausgetrocknet zuletzt in Form kleiner glänzender Schuppen hinweggenommen werden kann, und ſorgfältig in gut verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Dieß iſt das Ilicin. Der Rückſtand dieſer erſten alkoholiſchen Behandlung tritt an eine neue Portion Alkohol wiederholt einen Antheil Ilicins, das jedoch eine dunklere Farbe beſitzt, ab. Das Ilicin iſt von ſehr bitterm Geſchmack, in Waſſer und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther, wird aus ſeiner Auflöſung durch kein Metallſalz gefällt, in der Hitze aber zerſtört.

Extractum Imperatoriae. Das aus der Wurzel von Imperatoria Ostrutium mittelſt Ausziehen mit Waſſer bereitete Extract beträgt faſt die Hälfte ihres Gewichts; wirkſamer iſt jedoch das mittelſt Alkohol dargeſtellte Extract, welches die harzigen Theile der Wurzel enthält und den 7. bis 5ten Theil der Wurzel beträgt. — Die friſch getrocknete Meiſterwurzel ent-

hält in ihren zahlreichen eigenen, unter der Epidermis befindlichen Gefäßen ein ätheriſches Öl, beim Druck mit dem Nagel hervortretend, das bei den ältern Wurzeln in eine ſcharf aromatiſche harzartige Subſtanz übergegangen iſt. Durch Ausziehen mit Äther läßt ſich nach Oſann (Ph. Centr. B. 1831 S. 202) ein eigenthümlicher, in farbloſen, langen, rhombiſchen Säulen kryſtalliſirender Stoff darſtellen, den Wakenroder mit dem Namen Imperatorin bezeichnet hat. Daſſelbe ſcheint ſich den Stearopten-Arten anzuſchließen, und beſitzt einen äußerſt brennenden und ſcharfen Geſchmack, ähnlich dem Pfeffergeſchmack. In der Kälte iſt es geruchlos, wenn, was nicht leicht zu bewerkſtelligen iſt, alles anhängende Öl davon getrennt iſt. Es reagirt weder ſauer noch alkaliſch, ſchmilzt bei 63°, wird in der Hitze zerſtört, iſt in Waſſer unlöslich, löslich in Alkohol und Äther und gibt brennend ſcharfe Löſungen. Auch Terpentinöl und Olivenöl löſen es leicht auf, desgleichen Ätzlauge, aus welcher Auflöſung es durch Säuren faſt unverändert wieder niedergeſchlagen wird. Salpeterſäure nimmt es anfangs mit rother, dann goldgelber Farbe auf. Dem Imperatorin ſehr ähnlich iſt das von Schlatter in der Haarſtrangwurzel (Peucedanum officinale) entdeckte, aber geſchmackloſe, nur im aufgelöſten Zuſtande brennend, ſcharf und kratzend ſchmeckende Peucedanin.

Extractum Ipecacuanhae. Die friſch gepulverte Ipecacuanhawurzel wird wiederholt mit der 6fachen Menge Alkohol digerirt, bis ſie erſchöpft iſt. Sämmtliche Auszüge werden zuſammengegoſſen, filtrirt und davon der Alkohol in einer mit Vorlage verſehenen Retorte bis auf einen kleinen Rückſtand abdeſtillirt, worauf die rückſtändige braune und trübe Flüſſigkeit in einer Porcellanſchale bei gelindem Feuer bis zur ſteifen Extractconſiſtenz abgedampft wird. Das ſo erhaltene Extract löſe man dann in einer hinreichenden Menge heißen deſtillirten Waſſers auf, filtrire die Auflöſung, verdunſte das gefärbte Filtrat bei gelinder Wärme behutſam bis zur Trockne ab und bringe den trocknen Dickauszug ſogleich in gut zu verkorkende Gläſer. — Der Hauptbeſtandtheil des Ipecacuanhaextracts iſt ein eigenthümliches Pflanzenalkaloid, Emetine genannt, welches die brechenerregende Eigenſchaft derſelben beſitzt. Um es rein darzuſtellen, extrahire man ſehr fein gepulverte Ipecacuanhawurzel mit ſehr verdünnter Eſſigſäure zu wiederholtenmalen und präcipitire die Flüſſigkeit mit kohlenſaurer Magneſia. Der voluminöſe Präcipitat wird durch Filtriren von der Flüſſigkeit getrennt und nach dem Trocknen mit Alkohol von 0,84 ausgezogen, welcher das Emetin aus dem Niederſchlag aufnimmt und ſolches nach dem Verdampfen bräunlich gefärbt zurückläßt. Daſſelbe wird dann nochmals in Eſſigſäure aufgelöſt, die Auflöſung mittelſt ausgeglühter thieriſcher Kohle entfärbt, und das Emetin wieder mit kohlenſ. Magneſia daraus gefällt. Aus dem getrockneten Niederſchlag wird dann das Emetin mit Alkohol ausgezogen und nach dem Verdampfen des letztern und durch künſtliche Kälte in vollkommen weißen Kryſtallchen erhalten. Man kann auch das Extract in mit etwas Salzſäure geſäuertem Waſſer auflöſen, die Auflöſung mit Sublimatauflöſung fällen, den

entſtandenen Niederſchlag (Queckſilberoxyd-Emetin) auf dem Filter mit kaltem Waſſer gut auswaſchen, trocknen und in Alkohol auflöſen, die Auflöſung durch Schwefelbaryum völlig niederſchlagen, die Flüſſigkeit filtriren, hierauf das Filtrat mit Schwefelſäure etwas überſättigen, den Schwerſpath durch das Filter entfernen, den Alkohol durch Wärme verjagen und den mit Waſſer verdünnten Rückſtand (ſchwefelſ. Emetinlöſung) mittelſt Ammoniak fällen, wo das Emetin in reinem Zuſtande gewonnen wird. Das Ipecacuanhaextract, welches ein unreines Emetin darſtellt, erſcheint als eine bräunlichrothe, feſt zuſammenhängende Maſſe von muſchlichem, glänzendem Bruch, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und daher in luftdicht verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt werden muß. Es hat einen bittern eckelhaften und ſcharfen Geſchmack, wirkt ſchon zu 2—4 Gran brechenerregend, zu mehreren Granen aber giftig und ſelbſt tödtlich. Das reine Emetin erſcheint als ein weißes oder gelblichweißes luftbeſtändiges Pulver oder in kleinen Kryſtallen, das ſich an der Luft dunkler färbt, ſchon zu $\frac{1}{16}$ Gran Brechen erregt und zu 2—4 Gran giftig und oft tödtlich wirkt. Es iſt geruchlos, ſchwach bitterlich ſchmeckend, ſchmilzt ſchon bei + 50, wird aber durch Hitze zerſtört. Es löſt ſich ſchwer in kaltem, leichter in heißem Waſſer und am leichteſten in Alkohol. In Äther iſt es ganz unauflöslich; auch in ätzenden Alkalien löſt es ſich nicht auf. Es reagirt alkaliſch, und indem es die Säuren vollkommen ſättigt, bildet es mit dieſen leicht lösliche, ſehr bitter und ſcharf ſchmeckende, brechenerregende und giftig wirkende Emetinſalze. Die Verbindungen des Emetins mit Schwefelſäure, Salzſäure und Salpeterſäure ſind ſehr auflöslich und laſſen ſich nicht kryſtalliſirt erhalten; dagegen kryſtalliſirt das phosphorſaure Emetin in kleinen, weißen Spießchen, die ſich an der Luft bräunlich färben. Die verdünnten Löſungen der Emetinſalze werden, wie die andern Pflanzenalkaloidſalze, durch Gold- und Platinchloridauflöſung braungelb gefällt; die concentrirte ſalzſaure Emetinlöſung wird durch Sublimatauflöſung in dichten weißen Flocken niedergeſchlagen, welche aber bei größerer Verdünnung wieder verſchwinden, indem das Queckſilberoxyd-Emetin im Waſſer und Alkohol ſich auflöſt. Durch Gallustinctur und andere gerbſtoffhaltige Flüſſigkeiten wird das Emetin aus ſeinen Salzauflöſungen grauweiß als gerbſtoffſaures Emetin gefällt, welches nicht brechenerregend wirkt. Das Emetin beſteht aus 37 At. Kohlenſtoff, 34 Waſſerſtoff, 2 Stickſtoff, 10 Sauerſtoff. In der Ipecacuanhawurzel iſt das **Emetin** als ein pflanzenſaures Salz vorhanden; wird die Wurzel mit verdünnter Salz- oder Eſſigſäure ausgezogen, ſo entſtehen leicht lösliche Emetinſalze, aus welchen das Emetin mittelſt Magneſia oder Alkalien ausgeſchieden und dann aus dem entſtandenen Niederſchlag durch Alkohol ausgezogen wird. Das in der Viola odorata gefundene **Violin** ſcheint mit dem Emetin identiſch zu ſeyn.

Extractum Juglandis Nucum. Aus den unreifen Wallnüſſen, die in einem ſteinernen Mörſer mit ein wenig Waſſer zerſtoßen werden, preſſe man den Saft aus, der ſogleich nach vorherigem Coliren zur Dicke

einer Pillenmaſſe gebracht werden muß — Der friſche Saft der Wallnuß-ſchalen iſt faſt waſſerhell, ſchmeckt ſcharf und bitter, wird an der Luft braun, und läßt allmählig dunkelbraune Flocken fallen, wobei er nach und nach ſeine Bitterkeit verliert. Er fällt und reducirt die Silberauflöſung und ſchlägt die Eiſenoxydſalze nieder. Das Abrauchen des Saftes bei der Extractbereitung muß bei ſehr gelinder Wärme geſchehen, da ſchon eine nur einigermaßen etwas hohe Temperatur zerſetzend auf die Beſtandtheile des Saftes einwirkt. Das Extract beſitzt eine ſchwarze, glänzende Farbe, bitterherben, zuſammenziehenden Geſchmack und löſt ſich mit trüber ſchwärzlichbrauner Farbe im Waſſer. Die Beſtandtheile des Extracts ſind: Extractivſtoff, Gerbſtoff, Zucker, Gummi und einige äpfelſ. Salze. Die Schärfe deſſelben ſcheint einem flüchtigen Stoffe zuzukommen. Der Rückſtand der ausgepreßten Nüſſe enthält Stärkmehl. Auf der Zerſetzung des Extractivſtoffs bei Zutritt der Luft beruht das Braunwerden der anfangs weißen inneren Oberfläche der Schalen.

Extractum Lactucae virosae. Das Extract wird aus der friſchen Pflanze auf dieſelbe Weiſe, wie das **Extr. Aconit. herb. recentis**, bereitet. Es iſt von dunkelgrün bräunlicher Farbe, widrigem Geruch, bitterlichem, ſcharfem Geſchmack und gibt mit Waſſer eine grüne, trübe Auflöſung. Der friſch ausgepreßte Saft hat eine dunkelgrüne Farbe, einen krautartigen und viröſen Geſchmack. Es läßt ſich daraus eine eigenthümliche Säure darſtellen, wenn man den Saft mit Bleizucker niederſchlägt und den Niederſchlag mit Schwefelwaſſerſtoff zerlegt; ſie beſitzt zwar große Ähnlichkeit mit der Sauerkleeſäure, iſt aber doch von ihr verſchieden. Aus dem vom Eiweißſtoff und Satzmehl befreiten, eingedickten Saft läßt ſich ziemlich viel Salpeter ausſcheiden, und Alkohol löſt daraus einen Extractivſtoff auf, der eine gelbe Farbe beſitzt, klebrig iſt und bitter ſchmeckt, übrigens aber narkotiſche Eigenſchaften beſitzt.

Sowohl **Lactuca virosa** und **Lactuca scariola**, als auch der gewöhnliche Gartenſalat (**Lactuca sativa**) enthalten einen zähen bittern Milchſaft, der mittelſt gemachter Einſchnitte in die Wurzeln, Stengel und Blätter ausfließt und getrocknet das Lactucarium darſtellt. **Lactuca sativa** liefert aber nur wenig Milchſaft, am meiſten wird noch davon erhalten, wenn man nach Buchner die ganze Pflanze mit der Wurzel auszieht und mittelſt eines kleinen, krummen Meſſers den unterſten Theil der Wurzel wegſchneidet, worauf der Milchſaft aus der Wurzelrinde dringt, der ſich leicht wegnehmen läßt. Man ſchneidet dann von der Wurzel wieder eine Scheibe weg, worauf neuerdings Milchſaft ausfließt, und fährt auf dieſe Art fort, bis die ganze Pflanze erſchöpft iſt. Die Pflanze liefert aber nur im Blüthen und Samen tragenden Zuſtande durch gemachte Einſchnitte ein wirkſames Lactucarium; denn dasjenige, welches auf die Art bereitet wird, daß die Gärtner den Salat zu der Zeit, als er auf dem Markte verkauft wird, an der Wurzel abſchneiden und den ausfließenden Milchſaft eintrocknen laſſen, iſt gänzlich von dem aus der

blühenden Pflanze mittelſt Einſchnitten erhaltenen verſchieden; denn während ſich dieſes im Waſſer beinahe vollkommen zu einer milchigen Flüſſigkeit löſt, iſt jenes aus der nicht reifen Pflanze erhaltene nur wenig im Waſſer löslich. Das Lactucarium iſt ein ſehr geſchätztes Heilmittel, das dem Opium ſubſtituirt wird; es bewirkt Schlaf ohne narkotiſche Erſcheinungen und beruhigt, ohne vorher aufzuregen. Wir kennen bis jetzt 3 verſchiedene Sorten von Lactucarium: 1.) Das reine, wahre Lactucarium (Lactuc. genuinum optimum), oder den zur Zeit, wo der Lattich in Samen treibt, durch Einſchnitte gewonnenen und an der Sonne getrockneten Milchſaft; 2.) den durch Auspreſſen der den Milchſaft enthaltenden Schale (von welcher alles Mark des Stengels genau entfernt worden) gewonnenen und eingedickten Milchſaft, das im Handel vorkommende Lactuc. venale s. Parisiense; 3.) endlich dasjenige, welches durch Zerſchneiden, Stampfen oder Auspreſſen der ganzen Stengel und durch gelindes Abdampfen im Waſſerbade gewonnen wird (Extract. Lactucae sativae). Die 1ſte beſte Sorte Lactucarium ſtellt eine trockne, zähe, etwas härtere, als Wachs, dunkelbräunliche, gummiharzige Maſſe in einzelnen Stückchen dar, bleibt an der Luft feſt und hart, zeigt einen opiumartigen, doch nicht ſo unangenehmen und betäubenden Geruch, ſehr bittern Geſchmack und löſt ſich im Waſſer mit Hinterlaſſung eines faſt ½ betragenden Rückſtandes einer caoutſchouchähnlichen Maſſe. Alkohol löſt es faſt ganz, der Äther völlig auf. Die 2te Sorte iſt eine ſchöne, braune, blättrige, trockne, an der Luft zerfließliche Maſſe, welche einen dem friſchen Roggenbrode ähnlichen Geruch und bitterlichen Geſchmack beſitzt. Es iſt vollkommen mit Waſſer miſchbar, nur wenig caoutſchouchähnliche Materie enthaltend. Die 3te Sorte des Extr. Lactuc. sativ. hat einen Nro. 2 zwar ähnlichen, aber ſchwächern Geruch, einen unangenehmen, bittern Geſchmack und eine ſchöne, dunkelbraune Farbe. Es beſitzt weniger Wirkſamkeit, als Nro. 1 u. 2. — Da es faſt unmöglich iſt, das echte Lactucarium (Nro. 1) ſtets in hinreichender Menge zu erhalten, ſo hat man meiſtens zu dem Extract (Thridacium) ſeine Zuflucht genommen, welches gewöhnlich ſtatt Lactucarium dispenſirt wird. Daum (Rep. 41. S. 413) hat ein verbeſſertes Extr. Lactuc. sativ. nach der Methode, welche die Pr. Pharm. für Extr. aconit. herb. rec. vorgeſchrieben hat, bereitet, welches das Anſehen eines Weichharzes beſitzt, ſich aber nicht, ohne ſeine Wirkſamkeit zu verlieren, zur Trockne bringen läßt. Eine andere Methode, dieſes Extract zu bereiten, hat Righini (B. Rep. n. R. 2. B. S. 232) beſchrieben, nach welcher der durchs Auspreſſen erhaltene Saft mittelſt Zuſatz von Schwefelſäure und Sauerkleeſäure von den darin enthaltenen eſſigſ. Kali und ſalzſ. Kalk befreit, und dann der eingedickte Saft mit Alkohol ausgezogen werden ſoll. Dieſe Bereitungsart des Lattichextracts wird ſich wohl ſchwerlich großen Beifall erwerben, weil die Entfernung der zugeſetzten Säuren ſich nur, da ſie auch im Alkohol auflöslich ſind, auf Umwegen bewerkſtelligen läßt.

Nach Buchners Erfahrungen (Rep. 43. S. 1) kann aus Lactuca virosa weit mehr Lactucarium erhalten werden, als aus Gartenſalat. Ein

ſolches Lactucarium iſt eine anfangs gelblichbraune, ſtellenweiſe honiggelbe, dann ſich dunkler färbende, trockne, doch etwas weiche Subſtanz, von ſtarkem, narkotiſchem, opiumähnlichem Geruch und dergleichen bitterem Geſchmack, die ſich nur theilweiſe in Waſſer und Alkohol auflöſt und ihren Geruch nur theilweiſe dem Waſſer mittheilt, indem der unlösliche Rückſtand immer noch den Geruch des friſchen Lactucariums beſitzt. Wird das Lactucarium nicht ſehr ſcharf ausgetrocknet, ſo iſt es am beſten, man bewahrt es in einer hölzernen Schachtel oder Büchſe, welche der Luft Zutritt geſtattet, an einem trocknen Orte auf; denn das in einem luftdicht verkorkten Glaſe befindliche, bedeckt ſich in kurzer Zeit mit Schimmel, wodurch es ſeinen narkotiſchen Geruch größtentheils einbüßt, allein den eckelhaft bittern Geſchmack beibehält, auch, von Schimmel mit einer kleinen Bürſte möglichſt gereinigt, den vorigen Geruch wieder annimmt, ſo daß das Schimmeln die Wirkſamkeit des Lactucariums wohl nicht bedeutend vermindern wird. Den bittern Beſtandtheil des Lactucariums, der den wirkſamen Stoff darin auszumachen ſcheint, hat Buchner dargeſtellt und mit dem Namen Lactucin bezeichnet. Um ihn zu erhalten, wird das Lactucarium mit Waſſer ausgezogen und der in Alkohol lösliche Theil des wäſſerigen Extracts mit Barytwaſſer verſetzt, um vorhandene Säure und Farbſtoff wegzunehmen, darauf eingetrocknet und mit Äther behandelt, welcher das Lactucin auszieht, das nach dem Verdunſten deſſelben als eine etwas glänzende, ſafrangelbe, faſt geruchloſe, aber intenſiv bitter ſchmeckende Maſſe von körniger, nicht kryſtalliniſcher Beſchaffenheit zurückbleibt. In der Wärme wird es zerſetzt, noch ehe es zu ſchmelzen anfängt, unter Verbreitung eines nicht unangenehmen, balſamiſch-brenzlichen Geruchs. In kaltem Waſſer löſt es ſich nur in geringer Menge, ſehr leicht dagegen in Alkohol zu einer goldgelben, ſehr bittern, durch Waſſer ſich ſchwach trübenden Flüſſigkeit. In Äther iſt es minder leicht, als in Alkohol löslich; auch in verdünnten Säuren löſt es ſich auf, wiewohl weniger reichlich, als in Alkohol, und in kauſtiſchem Ammoniak nicht viel mehr, als in Waſſer. Mit Eiſen- und Queckſilber-Salzen gibt es keine bemerkenswerthe Reactionen, aber von Gerbſtoff wird es gefällt. Im Übrigen fand Buchner, daß der Milchſaft von Lactuca virosa nach dem Eintrocknen in warmer Luft 0,555 Lactucarium hinterläßt; dieſes enthält $18\frac{3}{4}$ PC. Lactucin, welches im friſchen Milchſafte an einem farbloſen, ſäureähnlichen Stoff gebunden iſt, welcher durch Anziehung von Sauerſtoff in einen gelben Farbſtoff umgewandelt wird und die braune Farbe des Lactucariums verurſacht. In dieſer natürlichen Verbindung iſt das Lactucin im kalten Waſſer weit löslicher, als im reinen Zuſtande. — Die übrigen Beſtandtheile des Lactucariums ſind Harz, Wachs, Gummi und eine ſtickſtoffhaltige (zymomartige) Subſtanz. Cautſchuk war nicht vorhanden, und der dafür gehaltene, in Alkohol nur außerordentlich ſchwer auflösliche Stoff verhielt ſich ganz wie Wachs. Der flüchtige Beſtandtheil der Lactuca virosa läßt ſich mit Waſſer deſtilliren und hat mit dem flüchtigen Opiumbeſtandtheil die größte Ähnlichkeit. In Frankreich iſt ein über die friſchen Stengel von Lactuca sativa deſtillirtes Waſſer

officinell. Man nimmt 1 Th. blätterfreie, friſche Stengel und 2 Th. Waſſer und deſtillirt 1 Th. davon ab. Dieſes Waſſer hat einen ſtark narkotiſchen Geruch, der aber nach einigen Monaten verſchwindet. Der in dieſem Waſſer enthaltene flüchtige Stoff ſcheint bedeutende chemiſche Verwandtſchaften auszuüben.

Extractum Levistici. Die Wurzeln von Ligusticum levisticum werden auf ähnliche Weiſe, wie die Rad. Angelic. zur Darſtellung des Extracts mit Alkohol und Waſſer ausgezogen, und die zuſammengegoſſenen Auszüge zur Extractdicke abgedampft. Das Extract iſt von brauner Farbe, hat den eigenthümlichen Geruch und Geſchmack der Liebſtöckelwurzel und löſt ſie im Waſſer etwas trübe auf. Nach Trommsdorff (Ann. d. Ph. V. 21) enthält die Wurzel 65 PC. auflösliche, ausziehbare Theile und 35 PC. Holzfaſer. Die auflöslichen Theile ſind: Schleimzucker, flüſſiges Balſamharz, 2 andere Harze, ätheriſches Öl, Eiweiß, Stärkmehl, färbender Extractivſtoff, Schleim, eſſigſaures Kali. Die beiden erſten Beſtandtheile ſind die vorwaltenden. Das flüſſige Balſamharz zieht Äther aus der gepulverten Wurzel aus, wo es beim freiwilligen Verdunſten des Äthers als ein dicker gelber Saft zurückbleibt, den man durch Übergießen mit Waſſer, in dem es zu Boden fällt, und Abdunſten bei 80 R. von anhängendem Äther befreit. Die ſo erhaltene Maſſe iſt dann gelb, von der Conſiſtenz des venetianiſchen Terpentins, durch Wärme nicht einzutrocknen, faſt geruchlos, von ſtark gewürzhaftem, bitterem, kratzendem und lange anhaltendem Geſchmacke, im W. nicht, aber leicht im Äther und Alkohol mit gelber Farbe löslich. Bei trockner Deſtillation gibt die Maſſe zuerſt ein dünnes, allmählig dicker werdendes Öl, welches ſäuerlich reagirt und von keinem wäſſerigen Produkt begleitet iſt. Dieſes Balſamharz enthält aber noch eine andere ſchwarze Subſtanz, die bei der Behandlung des Balſamharzes mit Terpentinöl im Rückſtande bleibt.

Extract. Lich. island. Dieſes Extract wird durch Auskochen des isländiſchen Mooſes mit Waſſer und Verdampfen des erhaltenen Auszugs bis zur Trockne dargeſtellt. Berzelius ſchied aus dem isländiſchen Moos durch wechſelſeitige Behandlung mit Waſſer und Alkohol Bitterſtoff, Wachs, Syrup, weinſteinſaures Kali, weinſteinſaure und etwas phosphorſaure Kalkerde und Gummi; dann durch Ätzlauge ein dunkelgefärbtes Extract, ganz dem Kleber gleich, und durch Auskochung mit Waſſer Moosſtärkmehl (S. Amylum S. 337). Der Bitterſtoff wird am meiſten dargeſtellt durch Ausziehen des Mooſes mit heißem Alkohol, Waſchen des verdampften Auszugs mit lauem Waſſer, dann mit etwas Äther, hierauf mit ſehr verdünnter Eſſigſäure und zuletzt mit kaltem Waſſer, endlich Behandeln deſſelben mit kochendem Alkohol und Verdampfen des Filtrats. Er ſtellt ein bräunlich oder graulichweißes, in kaltem Waſſer wenig, in heißem Waſſer, Alkohol und wäſſerigen kohlenſauren Alkalien ſehr leicht lösliches, ſehr bitteres Pulver dar. Seine Auflöſung im Waſſer wird durch Bleieſſig, ſalpeterſaures Queckſilberoxydul und Eiſenvitriol von letzterem roth gefällt, wobei alle Bitterkeit aus der

Flüſſigkeit in den Niederſchlag übergeht. In der Hitze erweicht er wie Wachs, bläht ſich auf, ſchwärzt und zerſetzt ſich unter brenzlichem Geruch. Beim anhaltenden Kochen mit Waſſer oder Alkohol wird er in eine braune, extractartige oder pulverige nicht bittere Maſſe verwandelt, daher man auch an dem Extract gar keine Bitterkeit mehr bemerkt.

Der iſolirte Bitterſtoff wird ſeit einiger Zeit in vielen Orten Oberitaliens als Surrogat der China in Anwendung gebracht, und zu dieſem Zweck auf folgende Weiſe dargeſtellt: Man übergießt einen Theil fein gepulvertes isländiſches Moos mit 4 Theilen Alkohol von 35° R., erhitzt im Waſſerbade innerhalb einer Stunde bis zum Kochen, läßt dann 8—10 Minuten kochen, preßt dann das Moos aus, gibt es in das entleerte Gefäß zurück, und behandelt es noch einmal mit 1 Theil Alkohol und 1 Th. Waſſer auf gleiche Weiſe. Die Flüſſigkeiten vereinigt man, läßt ſie 2 Minuten kochen und filtrirt. Den Moosrückſtand übergießt man indeß mit 36 Th. kaltem Waſſer, ſchüttelt um und läßt ruhig ſtehen. In einer halben Stunde hat ſich die ganze Maſſe zu Boden geſetzt, das Waſſer iſt leicht bitter und trübe geworden und wird vorſichtig, damit nichts vom Bodenſatz mit hineinkomme, zu der geiſtigen Flüſſigkeit gegoſſen. Man ſetzt nun der Löſung Schwefelſäure zu (auf 1 Pfund Moos ℨjjj conc. Säure). Der Bitterſtoff ſcheidet ſich Anfangs als milchartige Trübung, dann in deutlichen grünlichweißen Flocken aus. Hat er ſich ganz abgeſetzt, ſo zieht man die Flüſſigkeit ab, filtrirt und wäſcht mit etwas kaltem Waſſer aus. Den Bitterſtoff löſt man nun in 36 Th. heißem Waſſer, filtrirt ſchnell und entzieht dem grünen harzigen Rückſtande den etwa noch anhängenden Bitterſtoff durch nochmalige Behandlung mit 15—16 Th. kochendem Waſſer. Die Flüſſigkeit verſetzt man mit ℨjjj Schwefelſäure (auf 1 Pf. Moos), wodurch ſie Anfangs gelblich, dann aber beim Umrühren wieder weiß und dicklich wird und den Bitterſtoff in perlweißen Flocken fallen läßt. Nach einer halben Stunde hat ſich die Flüſſigkeit völlig geklärt und iſt frei von Bitterkeit. Man filtrirt und befreit den Bitterſtoff durch leichtes Preſſen zwiſchen Filterpapier von einem großen Theil des anhängenden Waſſers. Der Bitterſtoff ſtellt ſo eine bittere Gallerte dar, welche beim Austrocknen pulvrig und dem ſchwefelſauren Chinin ähnlich wird. — Kürzer iſt folgendes Verfahren, den Bitterſtoff darzuſtellen: Man übergießt 1 Theil des gepulverten Mooſes mit 6 Theilen Alkohol von 24° B., kocht ½ Stunde im Waſſerbade, preßt aus, behandelt den Rückſtand mit 2 Th. kaltem Waſſer, preßt ebenfalls aus, vereinigt die Flüſſigkeiten, läßt ſie ſich etwas abſetzen, ſetzt dann 1 Unze (auf 1 Pfd. Moos) conc. Schwefelſäure und 18 Th. kaltes Waſſer zu, rührt wohl um, filtrirt den Bitterſtoff ab, wäſcht ihn mit kaltem Waſſer aus, trocknet ihn und bewahrt ihn zum Gebrauch auf. Der nach beiden Verfahrungsarten gewonnene Bitterſtoff enthält chemiſch gebundenes Waſſer, iſt daher als ein Hydrat anzuſehen; ſteckt man in ſelbiges einen polirten Eiſenſtab, ſo wird dieſer, ſo wie der umgebende Bitterſtoff roth, letzterer verliert ſeine Bitterkeit, um einen mehr metalliſchen Geſchmack anzunehmen. — Der Bitterſtoff läßt ſich auch kryſtalliniſch darſtellen, wenn man

eine Drachme fein gepulverten, nach den eben beſchriebenen Methoden dargeſtellten Bitterſtoff mit 3 Unzen Alkohol im Waſſerbade einige Minuten kocht, dann 7 Unzen kaltes Waſſer zuſetzt und filtrirt, wobei etwas ungelöſter und etwas durch die ſchnelle Abkühlung kryſtalliniſch ausgeſchiedener Bitterſtoff zurückbleibt, den man in 1 Unze kochendem Waſſer löſt und der übrigen Flüſſigkeit zuſetzt. Man verſetzt nun die Flüſſigkeit mit 10 Drachmen conc. Schwefelſäure, miſcht wohl und läßt ruhig bis zum Erkalten ſtehen, filtrirt dann den kryſtalliniſch ausgeſchiedenen Bitterſtoff ab und befreit ihn durch Waſchen mit etwas kaltem Waſſer von der anhängenden Schwefelſäure. Aus 1 Pfd. Moos wird ungefähr 2 ½ Drachme Bitterſtoff erhalten; das im heißen Waſſer unlösliche, aber in Alkohol, Äther und ätheriſchen Ölen lösliche grüne Harz (wohl Chlorophyll) beträgt etwa 2 Scrupel, außerdem läßt das heiße Waſſer noch 10 Gran einer braunen geſchmackloſen Subſtanz zurück. Der zu dieſen Arbeiten verwendete Alkohol läßt ſich durch Sättigung der ſauren Flüſſigkeiten mit Kalk und Deſtillation wieder gewinnen, ſo wie auch das von Bitterſtoff befreite Moos noch zur Bereitung einer Gallerte benutzt werden kann.

Extractum Ligni Campechiensis. Dieſes Extract wird aus dem Campechenholz durch mehrmaliges Auskochen mit Waſſer auf dieſelbe Weiſe, wie das Extr. Cascarill., dargeſtellt. Es muß aber in trockne Geſtalt gebracht werden, da es ſonſt ſchnell ſchimmelt und verdirbt. Seine Farbe iſt röthlichſchwarz; mit heißem Waſſer gibt es eine faſt klare, braunrothe Auflöſung.

In dem Campechenholz iſt ein eigner Beſtandtheil enthalten, der darin mit einem andern Stoff verbunden iſt, der zwar an ſich in Waſſer unauflöslich, vermittelſt des erſtern aber darin auflöslich wird. Dieſer beſondere Beſtandtheil, der den Namen Hämatine, Hämatoxylin erhalten hat, läßt ſich auf die Weiſe darſtellen, daß man das trockne wäſſerige Extract mit Alkohol erſchöpft, der denſelben auflöſt und eine braune Subſtanz zurückläßt. Wird der geiſtige Auszug mit etwas Waſſer verſetzt und der Alkohol abdeſtillirt, ſo kryſtalliſirt ſich aus dem Rückſtand nach einigen Tagen das Hämatoxylin in feinen, glänzenden, gelbrothen Schuppen oder Säulchen heraus. Daſſelbe iſt von herbem und bitterlichem Geſchmack, luftbeſtändig, in Alkohol und Äther leicht, in Waſſer etwas ſchwerer auflöslich, wird durch eine geringe Menge Mineralſäure in letzterer Auflöſ. etwas entfärbt, durch mehr Säuren aber höher rothgelb, durch reine Alkalien anfangs purpurroth, dann violett oder blau gefärbt und durch Alaun violett, durch Zinnſolution blau gefällt. Da die Auflöſung des Hämatoxylin die Hauſenblaſenlöſung, obgleich nur ſchwach niederſchlägt, ſo kann es als eine beſondere Art des Gerbſtoffs betrachtet werden, welcher zugleich das vorzüglichſte Pigment dieſes Holzes iſt. Die braune, für ſich in Waſſer unlösliche Materie hat die merkwürdige Eigenſchaft, in Verbindung mit dem Hämatoxylin die Leimauflöſung ſtärker niederzuſchlagen, als das Hämatoxylin allein, und ſo gleichſam mit letzterem einen aus 2 näheren Beſtandtheilen zuſammengeſetzten Gerbſtoff zu bilden. Außer dieſen bei-

den Beſtandtheilen enthält das Campechenholz noch ein flüchtiges Öl, eine kleberartige Materie und mehrere Salze.

Extractum Liquiritiae. Das Süßholzextract wird aus der zerſchnittenen Süßholzwurzel durch Behandlung derſelben mit kochendem Waſſer erhalten. Man kann ſich auch hiezu der Wurzelabgänge, die ſich vom Schneiden, Pülvern ꝛc. anſammeln, bedienen, und ſolche durch Infuſion mit heißem Waſſer ausziehen. Will man es aber aus dem käuflichen Safte machen, ſo bringe man den in Stücke zerſchlagenen Succus liquirit. in einen am Boden mit einem Zapfloche verſehenen hohen Topf zwiſchen Schichten von Strohhalmen, ſo daß er damit ziemlich angefüllt wird, und fülle nun den Topf mit Waſſer. Nach 2 Tagen wird die Flüſſigkeit abgezapft, die vollkommen klar abfließt, und der Topf wieder mit Waſſer gefüllt, wodurch das Lösliche vollends ausgezogen wird, worauf man ſämmtliche klare Flüſſigkeit bei gelindem Feuer, ohne ſie viel umzurühren, zur Extractdicke abdampft. Der ſo gereinigte Saft gibt eine ganz klare Löſung. Wird die Auflöſung des käuflichen Süßholzſaftes ſo weit verdunſtet, daß ſich der Rückſtand pulvern läßt, ſo erhält man den Succus Liquiritiae depuratus der preuß. Pharmacop. Der käufliche Süßholzſaft enthält außer den in der Süßholzwurzel enthaltenen auflöslichen Subſtanzen oft noch abſichtliche Beimengungen von Kirſchgummi, Satzmehl ꝛc., die im Durchſchnitt 40 PC. betragen. Zuweilen hat man auch den Süßholzſaft mit Kupferſtäubchen verunreinigt gefunden, die mechaniſch durchs Abkratzen des kupfernen Keſſels mit dem Spatel bei deſſen Bereitung hinzugekommen ſind. Heißes Waſſer gibt daher mit dem Süßholzſaft eine ſehr ſchleimige Auflöſung, die ſich nicht durchſeihen läßt. Wenn man aber der heiß gemachten Auflöſung das Eiweiß von einigen Eiern zuſetzt, aufkocht und ſie in einen wollenen Spitzbeutel bringt, ſo läuft die Auflöſung ſchnell und klar durch.

Als Beſtandtheile der Süßholzwurzel werden von Trommsdorff angegeben: Glycin (Glycyrrhizin Süßholzzucker), dann eine gährungsfähige, zuckerartige Materie, kratzender Extractivſtoff, an die harzigen Theile gebunden, Weichharz (Balſamharz) von fettartigem Geruch, Hartharz, unlöslich in Äther, eine noch nicht näher beſtimmte Säure, eine eiweißartige Materie, Amylum, Spuren von Gerbſtoff, mehrere Salze und Pflanzenfaſer. Der Süßholzzucker wird erhalten, wenn man den kalt bereiteten wäſſerigen Auszug der Süßholzwurzel nach Döbereiner mit Zinnchlorür fällt, den erhaltenen gelben Niederſchlag mit kaltem W. auswaſcht, trocknet und ihn ſodann mit Alkohol kochend auszieht, die heiße Löſung filtrirt und den Alkohol durch Deſtilliren und Abdampfen entfernt. Nach Berzelius (Lehrbuch d. Chemie III. S. 357) wird die zerſchnittene Süßholzwurzel mit ſiedend heißem Waſſer infundirt, und die filtrirte, erkaltete Flüſſigkeit mit Schwefelſäure in kleinen Portionen vermiſcht, ſo lange als noch ein Niederſchlag entſteht. Dieſer Niederſchlag iſt ſchwefelſaurer Süßholzzucker. Er wird zuerſt mit ſchwefelſäurehaltigem und darauf mit reinem kalten Waſſer gewaſchen, ſo lange

das abgegoſſene Waſſer noch ſauer ſchmeckt, worauf man ihn in Alkohol auflöſt, welcher etwas Eiweiß zurückläßt. Alsdann ſetzt man zu der Auflöſung nach und nach in kleinen Portionen Liquor kali carbonici hinzu, und wenn ſie nicht bemerklich ſauer mehr reagirt, wird ſie filtrirt, etwas abgedampft und ruhig ſtehen gelaſſen, damit ſich das ſchwefelſaure Kali abſetze, dann wird ſie von demſelben abgegoſſen und verdunſtet. Der Süßholzzucker bleibt in Geſtalt einer gelben, durchſcheinenden, vom Gefäße leicht ablösbaren Maſſe zurück, die, zu gröblichem Pulver gebracht, mit gepulvertem Bernſtein Ähnlichkeit hat. Er beſitzt den eigenthümlich ſüßen, ſchwach kratzenden Geſchmack, iſt luftbeſtändig, ſchwillt in kaltem Waſſer vor ſeiner Löſung zu einer gelben gallertartigen, gleichſam körnig-kryſtalliniſchen Maſſe auf, löſt ſich aber in Waſſer, vorzüglich leicht in heißem, ſo wie in Alkohol auf, iſt aber in Äther unlöslich. In offener Luft erhitzt, bläht er ſich, wie Borax auf, entzündet ſich und verbrennt mit klarer Flamme, dabei vielen Rauch ausſtoßend. Pulver, davon in die Lichtflamme geblaſen, brennt mit derſelben Leichtigkeit, wie Lycopodium, aber mit weißerem Feuer. Seine wäſſerige Löſung iſt zur geiſtigen Gährung unfähig und wird durch Säuren und Metalloxyde käſeartig gefällt; die Glycirrhizin-Metallſalze werden durch heißen Alkohol zerſetzt. Der Süßholzzucker wird durch Salpeterſäure in der Hitze in Kohlenſtickſtoffſäure umgewandelt, geht mit Säuren in Waſſer ſchwerlösliche Verbindungen ein, die, wenn das Waſſer freie Säure enthält, faſt ganz unauflöslich ſind. Der ſchwefelſaure Süßholzzucker ſchmeckt nach dem Auswaſchen nicht ſauer, ſondern ſüß, wie der reine Süßholzzucker. Auf der andern Seite verhält ſich aber der Süßholzzucker zu den Baſen, wie eine Säure; ſetzt man zu einer Auflöſung eines ſauren Süßholzzuckers mehr von einer Baſe, als zur Neutraliſirung der Säure erforderlich iſt, ſo verbindet ſie ſich mit dem Süßholzzucker, und es entſtehen in Waſſer auflösliche, extractartige Maſſen. Aus den kohlenſauren Alkalien und alkaliſchen Erden wird ſogar die Kohlenſäure in der Digeſtionswärme durch den Süßholzzucker ausgeſchieden, und die entſtandene in Waſſer gelöſte Verbindung ſchmeckt, wenn ſie nicht überſchüſſige Baſe enthält, ſüß und entwickelt beim Übergießen mit einer Säure nicht die geringſte Spur von Kohlenſäure. Nach Trommsdorff bildet der Süßholzzucker 2 Varietäten, die im Allgemeinen einander ſehr ähnlich ſind, von denen aber die eine in Alkohol von 80 PC. ſich kalt und warm auflöſt, die andere Varietät dagegen ſich in Alkohol von 80 PC. in der Kälte und beim Kochen unauflöslich zeigt. Den Süßholzzucker erhält man auch aus einer Auflöſung des käuflichen Süßholzſaftes, wenn derſelbe in Waſſer aufgelöſt, mit Eiweiß geklärt und mit Schwefelſäure ausgefällt wird. Derſelbe iſt aber braun, und läßt ſich auch durch Behandlung mit Thierkohle nicht entfärben.

Ein dem Glycin ähnlicher Stoff findet ſich in der Engelſüßwurzel, der aber doch ganz andere Eigenſchaften beſitzt. Säuren bringen in dem wäſſerigen Auszug der Wurzel erſt nach einigen Stunden einen weißen, bald gelb werdenden Niederſchlag hervor, der ſich durch Behandlung mit einem Alkali in einen roth gefärbten nicht mehr ſüß ſchmeckenden, aber in Waſſer auflös-

lichen Stoff verwandelt. Sättigt man die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit mit kohlenſaurer Kalkerde und filtrirt, ſo ſchmeckt ſie nicht entfernt ſüß, ſetzt aber, an der Luft ſtehend und daraus Sauerſtoff aufnehmend, einen dunkelvioletten, in Waſſer unauflöslichen Stoff ab. Der ſüße Extractivſtoff der Engelſüßwurzel ſcheint ſehr leicht zerſetzbar zu ſeyn; er erträgt zwar ein längeres Kochen, aber chemiſche Reagentien wirken zerſetzend auf ihn ein. So bewirkt Bleieſſig in dem Engelſüßwurzelaufguß einen Niederſchlag, der keinen ſüßen Stoff enthält, und wenn man die überſtehende Flüſſigkeit zuerſt durch Schwefelwaſſerſtoff von dem überſchüßig zugeſetzten Bleiſalz befreit und dann durch vorſichtiges Verdunſten zur Syrupsconſiſtenz verdampft, ſo hat der Rückſtand nur einen faden ſüßen Geſchmack, der nicht mehr das Charakteriſtiſche der Engelſüßwurzel beſitzt. Das Fiſchleimſüß, Sarcocollin aus der officinellen Sarcocolla und das Olivil aus dem Ölbaum-Harz dargeſtellt, reihen ſich ebenfalls dem Süßholzſüß an.

Extractum Liriodendr. tulipifer. Aus der friſchen Wurzelrinde des Tulpenbaums läßt ſich mit Alkohol ein Extract darſtellen, das als Surrogat für die China empfohlen worden iſt. Der wirkſame Stoff in dieſem Extract ſcheint einem eigenthümlichen bitteren Princip von ſubalkaloidiſcher Natur, das den Namen „Liriodendrin" erhalten hat, zugeſchrieben werden zu müſſen, welches nach folgender, von ſeinem Entdecker Emmet, Profeſſor in Virginien in Nordamerika, gegebenen Vorſchrift rein darzuſtellen iſt: Die im Winter geſammelte friſche Wurzelrinde wird im verkleinerten Zuſtande mit bis zu 30° R. erhitztem Alkohol von 89 PC. ausgezogen, der bitterſchmeckende filtrirte Auszug hierauf bis zu ⅙ Rückſtand abdeſtillirt, wobei gegen Ende der Deſtillation Tropfen oder Kügelchen von ambergraugelber Farbe erſcheinen, die während des Erkaltens erſtarren und Liriodendrin ſind. Der noch in der Flüſſigkeit befindliche Antheil deſſelben wird vollends gewonnen, wenn man bis zur Honigconſiſtenz verdunſtet und dem Evaporat Ammoniak zuſetzt. Der erhaltene Präcipitat ſowohl, als der freiwillig ausgeſchiedene Antheil des Bitterſtoffs ſind nun vereint mit Ätzlauge ſo lange zu behandeln, bis dieſe nicht mehr gefärbt abfließt. In dieſem Zuſtande iſt das Liriodendrin als Hydrat zu betrachten und läßt ſich auch in Kryſtallen darſtellen, wenn man daſſelbe in Alkohol bei 37° auflöſt, der Auflöſung hierauf allmählig eben ſo ſtark erwärmtes Waſſer ſo lange hinzufügt, bis die zuvor olivengrüne Farbe ſich ins Milchweiße verwandelt hat. Rührt man das Ganze bis zum Erkalten um, ſo ſchießt ſchon bei gewöhnlicher Temperatur und noch mehr bei künſtlicher Erkältung Liriodendrin in farbloſen, durchſichtigen Schuppen oder dreieckigen Blättern oder in ſternförmig zuſammengehäuften Nadeln und Säulen an; der in der Auflöſung zurückgebliebene kleine Antheil deſſelben läßt ſich aber nur ſchwer gewinnen, weil es ſehr leicht eine Zerſetzung erleidet. Das Liriodendrin erweicht ſchon durch die Temperatur der Hand, ſchmilzt bei etwas geſteigerter Hitze unter Verbreitung eines gewürzhaften Geruchs gleich einem Harze, nimmt beim Erkalten ſeine alte Feſtigkeit wie-

der an nebſt einer bräunlichen Farbe und iſt jetzt in waſſerfreies Liriodendrin umgewandelt. In dieſem Zuſtande beſitzt es ein ſpez. Gew. von 1,097, entwickelt, zwiſchen den Fingern gerieben, gleichfalls einen balſamiſchen Geruch und beſitzt einen ſehr ſcharfen, bittern Geſchmack, während das Hydrat nur ſtark bitter ſchmeckt. Indeſſen verliert ſich der ſcharfe Geſchmack des Liriodendrins auf der Zunge bald wieder aus dem Grunde, weil daſſelbe durch Berührung mit dem Speichel in den Hydrat-Zuſtand zurückkehrt, ſo daß nur ein Gefühl von Bitterkeit zurückbleibt. Im waſſerloſen Zuſtande iſt daſſelbe leicht zerſetzbar, und ſchon die Lichtſtrahlen wirken deſtruirend ein. Als Arzneimittel kann es nur im kryſtalliſirten Zuſtande angewendet werden, weil es alsdann, wie erwähnt, keine Schärfe mehr äußert. Das Liriodendrin iſt kaum löslich in kaltem Waſſer, viel löslicher in warmem; Alkohol und Äther ſind ſeine beſten Löſungsmittel. Dieſe Löſungen ſind farblos, ohne ſaure oder alkaliſche Reaction. Alkalien oder verdünnte Säuren ſcheinen die Auflöslichkeit deſſelben in Waſſer nicht merklich zu befördern; concentrirte Säuren, z. B. Salpeterſäure, löſen es dagegen ungemein leicht auf; die Auflöſung in Salpeterſ. iſt farblos und kann ohne merkliche Veränderung abgedampft werden; die Auflöſung in kalter concentrirter Schwefelſäure aber beſitzt eine röthlichgelbe Farbe und wird durch Waſſer zu einer feſten geſchmackloſen harzartigen Maſſe gefällt. Salzſäure verwandelt es in der Wärme ſchnell in eine grüne Materie. Jod iſt ein ſehr empfindliches Reagens auf dieſen Stoff; ſehr kleine Quantitäten davon werden mit gelber Farbe angezeigt. Chlorgas ſcheidet aus der Löſung des Liriodendrins kleine, durchſcheinende, leicht zerbrechliche Harzkügelchen aus. Durch arabiſches Gummi verſchwindet ſeine Bitterkeit, indem es damit eine eigenthümliche kryſtalliſirende Verbindung eingeht. Über ſeinen Schmelzpunkt erhitzt ſtößt es einen aromatiſchen Rauch aus, der zu einem farbloſen durchſichtigen Firniß erſtarrt; nimmt man die Zerſetzung in einer an einem Ende verſchloſſenen Glasröhre vor, ſo entweicht zuerſt das Waſſer aus den Kryſtallen, bevor ſie zum Schmelzen kommen. In den Zerſetzungsprodukten iſt weder Benzoeſäure, noch kohlenſaures Ammoniak enthalten. Auf glühenden Kohlen ſchmilzt es ſchnell und verflüchtigt ſich, ohne ſich zu entzünden; durch heißen Platinſchwamm wird es aber entzündet und brennt dann mit glänzender Flamme.

Extractum Marrubii. Die Blätter von Marrubium vulgare werden zur Darſtellung dieſes Extracts mit kochendem Waſſer ausgezogen, und der Auszug zur Extractconſiſtenz verdampft. Das Extract hat eine braunſchwarze Farbe, oft kleine Kryſtalle enthaltend, und gibt mit Waſſer eine faſt klare dunkelbraune Auflöſung. Die vorwaltenden Beſtandtheile des Herb. Marrub. ſind ein Extractivſtoff von anhaltend bitterm Geſchmack, aromatiſch ätheriſchölige Theile und Harz.

Extractum Mezerei. Ein aus der Seidelbaſtrinde bereitetes wäſſeriges Extract gibt an den damit digerirten Äther eine gelbe, ſehr ſcharfe,

auf der Haut blaſenziehende Materie ab, die auch das Olivenöl aus dem Extract auszieht, wodurch dieſes eine grünliche Farbe annimmt und eine dickflüſſige Beſchaffenheit erlangt. Dieſer ſcharfe Stoff ſcheint mit dem Cantharidin, oder auch vielleicht mit dem Nicotin Ähnlichkeit zu haben, iſt aber noch nicht ganz rein dargeſtellt worden. Wenn man 1 Pf. getrockneten Seidelbaſt mit 1 Pf. kochendem Waſſer übergießt, einige Stunden lang damit bei einer Wärme von 75° digerirt, dann die Flüſſigkeit davon abpreßt und ſie mit Zuſatz von etwas Kalk oder Magneſia ſo lange deſtillirt, als es ohne Anbrennen des Rückſtandes geſchehen kann, ſo enthält das übergehende helle Deſtillat nach Vauquelin das ſcharfe Princip aufgelöſt, welches in größerer Concentration dargeſtellt werden kann, wenn man die Flüſſigkeit mit Schwefelſäure im Überſchuß verſetzt, dieſelbe bei mäßigem Feuer bis zum Viertheil des urſprünglichen Volumens abdampft, Magneſia im Überſchuß zuſetzt und im Marienbade mit erkälteter Vorlage bis zur Trockniß deſtillirt. Das Deſtillat entwickelt im Schlunde nach einigen Minuten einen ſcharfen lange anhaltenden Geſchmack, reizt heftig die Naſenlöcher und beſitzt alkaliſche Reaction. Mit Schwefel- und Salpeterſäure bildet es Salze in ſchönen weißen Nadeln; da aber das Deſtillat auch freies Ammoniak enthält, ſo bleibt es unentſchieden, ob es, von Ammoniak gehörig gereinigt, ſelbſt alkaliſche Eigenſchaft beſitzt. — Ein eigenthümlicher bitterer Stoff (Daphnin) läßt ſich aus der Seidelbaſtrinde darſtellen, wenn man das wäſſerige Extract mit gewöhnlichem Alkohol auszieht, den filtrirten Auszug mit Bleieſſig niederſchlägt, die Flüſſigkeit von dem Niederſchlag abfiltrirt, mit Schwefelwaſſerſtoff von dem aufgelöſten Bleiſalz befreit, aufs neue filtrirt, zur Trockne verdunſtet und den Rückſtand mit abſolutem Alkohol behandelt. Nach Abſcheidung des Alkohols durch Verdampfen bleibt das Daphnin als eine in farbloſen durchſichtigen Säulchen kryſtalliſirte Maſſe zurück, von bitterem, hintennach etwas herbem Geſchmack, die in Waſſer, Alkohol und Äther leicht auflöslich iſt, weder ſauer, noch alkaliſch reagirt, in der Wärme ſchmilzt, durch Hitze unter Bildung ſaurer Dämpfe zerſetzt und durch heiße Salpeterſäure in Sauerkleeſäure verwandelt wird. Alkalien färben das Daphnin gelb und vernichten ſeine Kryſtalliſirbarkeit; durch Säuren erlangt es aber ſeine vorige Beſchaffenheit wieder. Durch kochenden Alkohol kann aus der Seidelbaſtrinde ein Harz ausgezogen werden, das eine dunkelgrüne Farbe beſitzt, in Alkohol und Äther leicht auflöslich iſt, ſich auch in geringer Menge in Waſſer auflöſt, und in welchem die blaſenziehende Kraft der Rinde vorzüglich enthalten iſt. Aus dieſem Harz läßt ſich durch Löſung in Alkohol und Präcipitation mit Bleizucker ein Öl abſcheiden, welches in Alkohol gelöſt bleibt, ſich beim Verdunſten des Alkohols allmählig in Tropfen ausſcheidet und die blaſenziehende Eigenſchaft in hohem Grade beſitzt. Vauquelin (Berliner Jahrb. d. Ph. XXVII. 1. S. 197) ſchreibt die reizende Eigenſchaft der Daphnen einem flüchtigen Öle zu, welches dieſelben während der Vegetation am reichlichſten enthalten, daher ſie auch in dieſem Zeitraume am wirkſamſten ſind. Wird allmählig das Öl in Harz verwandelt, ſo nimmt auch die blaſenziehende Ei-

genſchaft der Rinde ab; hat ſich aber eine gewiſſe Menge Harz gebildet, ſo ſchützt dieſes das übrige Öl gegen dieſe Veränderung. Wenn man nach Dorly das mit Alkohol dargeſtellte Seidelbaſtharz durch Äther erſchöpft, den ätheriſchen Auszug verdunſtet und aus dem Rückſtand durch Digeſtion mit Alkohol ein braunes Harz entfernt, ſo bleibt ein Weichharz von dunkelgrüner Farbe und butterartiger Conſiſtenz zurück, das von Dorly als der eigentliche Träger des blaſenziehenden Princips angeſehen wird. Wipmann (Würtemb. Correſp. Bl. 1834. p. 4) bereitete ein Extr. resinos. Cort. Mezerei sive Resina viridis Cort. Mezer. c. Aeth. parat. auf folgende Weiſe: $\frac{3}{4}$ Pfund etwas mehr, als halb ausgetrocknete, zur Blüthezeit geſammelte, klein geſchnittene Seidelbaſtrinde wurden zuerſt mit einigen Pf. deſt. W. einigemal aufgekocht, ausgepreßt, hierauf mit 4 $\frac{1}{2}$ Pf. ſtarkem Alkohol im Waſſerbade in einer bis zur Siedhitze geſteigerten Wärme digerirt, die Digeſtion mit einer Miſchung von 2 Pf. Alkohol und 20 Unz. liq. anod. Hoffm. wiederholt, die rückſtändige Rinde ſtark ausgepreßt, Preßſack und Tuch mit 10 Unz. liq. anod. Hoffm. übergoſſen und mit Alkohol ausgewaſchen. Alle Flüſſigkeiten wurden zuſammengegoſſen und ſetzten über Nacht den größten Theil des grünen Harzes ab, von der 106 Unz. betragenden abfiltrirten Flüſſigkeit wurden 72 Unz. abgezogen, der Rückſtand an offner Luft abgedampft, das zurückbleibende Harz in einigen Unzen Äther aufgenommen und mit demſelben zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ſaftgrüne Äther ab- und auf das freiwillig ausgeſchiedene grüne Harz aufgegoſſen. Das im Anfange gemachte wäſſerige Decoct hinterließ beim Abdampfen 27 Drachmen Extract, welches mit 3 Unzen Äther digerirt wurde, ſich davon ebenfalls grün färbte und bei der Verdunſtung $\frac{1}{2}$ Unze des verlangten Harzes hinterließ. Dieſes Harz, als der Träger des blaſenziehenden Princips des Seidenbaſts, wird zu einer Salbe benutzt. Aus friſchen Rinden wird dieſes Präparat in geringerer Menge erhalten. Die Früchte des Daphne Mezer. beſitzen eine brennende Schärfe und wirken ſehr giftig. Auch das aus ihnen gepreßte fette Öl beſitzt dieſe Schärfe und einen den ſpaniſchen Fliegen ähnlichen Geruch.

Extractum Millefolii. Dieſes Extract wird bei Bereitung des deſtillirten Waſſers und des ätheriſchen Öls aus der Schafgarbe als Nebenprodukt gewonnen, zweckmäßiger aber durch Infuſion der Pflanze bereitet, wo man ein rein bitteres Extract bekommt. Der bis zur Syrupsdicke gebrachte Auszug muß aber noch eine Nacht über ruhig ſtehen bleiben, wo ſich noch eine beträchtliche Quantität eines flockigen Niederſchlags abſetzt. Das Extract iſt braunſchwarz, hat einen ſchwach balſamiſchen Geruch und ſalzigſcharfen, dabei herbe bitterlichen Geſchmack; die wäſſerige Auflöſung iſt braun, helle ohne Bodenſatz. Die vorwaltenden Beſtandtheile der Achillea Millefol. ſind ein ätheriſches Öl, bitterer Extractivſtoff, Gerbſtoff, Gummi, Harz, Eiweiß und mehrere Salze.

46*

Extractum Myrrhae. Nach der preuß. Pharmac. ſoll ¼ Pfund Myrrhenpulver mit 2 Pfund Waſſer 28 Stunden lang macerirt und die Flüſſigkeit nach dem Abſetzen und Coliren eingedickt werden. Aber ſelbſt die beſte Myrrhe hinterläßt nach dem Durchſeihen einen Brei, welcher, wenigſtens den dritten Theil des aufgenommenen Waſſers zurückhaltend, auf dem Tuche ſtehen bleibt und ſich nicht einmal auspreſſen läßt, da die Myrrhe viel baſſorinartige Subſtanz enthält. Man muß daher nach du Menil (Archiv d. Pharm. VI. S. 88) dieſen Brei ausſchöpfen, mit der Hälfte des vorgeſchriebenen Waſſers verdünnen, abſetzen laſſen und die überſtehende Flüſſigkeit auf das rein gewaſchene Seihtuch von Neuem aufgießen, dieſe Operation aber ſo lange wiederholen, bis das Durchgelaufene nicht mehr auffallend bitter ſchmeckt. Selbſt aus einem 4mal ſo behandelten Brei kann man noch Extract gewinnen, wenn man ihn mit ſeinem dreifachen Volumen Alkohol von 60 PC. digerirt, die Tinktur colirt, einige Stunden ſtehen läßt, dann filtrirt und den Alkohol abzieht. Der ſehr trübe Rückſtand gibt durch Einengen auf den 4ten Theil eine Flüſſigkeit, welche ſich ſehr leicht von ihrem Bodenſatz abziehen läßt und ein dem vorigen ganz gleiches Extract liefert. Doch empfiehlt du Menil letzteres Verfahren nicht, weil es von der Normalvorſchrift zu ſehr abweicht. Das Myrrhenextract ſoll auf dem Bruche rothbraun, an den Rändern durchſcheinend ſeyn und ſich faſt klar auflöſen. Um es jedoch von dieſer Beſchaffenheit zu erhalten, muß man die während des Abdampfens ſich bildende und am Ende ziemlich dick werdende Haut ſorgfältig mit dem Schaumlöffel abnehmen und die Flüſſigkeit, nachdem ſie Syrupsdicke erreicht hat, nochmals abſetzen und durch ein Seihetuch laufen laſſen. Dieſe geſammelten harzhaltigen Häute kann man mit kaltem Waſſer ausziehen, um mit dem Auszuge die am Keſſel haftende Extractmaſſe aufzuweichen und zuſammenzuſpühlen. Ein ſehr ſchönes Präparat wird erhalten, wenn man die ziemlich verdünnte Auflöſung mit Eiweißſchaum kochend klärt. Das Myrrhenextract muß zur Conſiſtenz einer Pillenmaſſe gebracht und dieſe dann bei gelinder Wärme ſo weit ausgetrocknet werden, daß man ſie pulvern kann. Das Abdampfen ſoll im Waſſerbade geſchehen, wobei du Menil bemerkt, daß es noch nicht ausgemacht ſey, ob nicht manche durch raſches Einkochen bereitete Extracte mehr flüchtige Theile behalten, als die durch langſames Abdampfen dargeſtellten, wie dieß wenigſtens beim Extr. Valer. der Fall zu ſeyn ſcheint. Mengt man am Ende der Abdampfung dem Myrrhenextract ein wenig über Myrrhen deſtill. Waſſer bei, ſo behält es mehr Geruch, als ſelbſt der erſte Auszug nach dem langen Abdampfen beſitzt. Ein ſich weniger klar in Waſſer auflöſendes Myrrhenextract wird erhalten, wenn man die Myrrhe bei einer Wärme von 40° R. mit 6 Theilen Waſſer auszieht, den Auszug nach dem Durchgießen zur Hälfte abdampft, erkalten läßt, dann nochmals von dem ſich ausgeſchiedenen Harz klar abſeiht und dann erſt zur Extractdicke bringt. Das Myrrhenextract beſitzt einen ausgezeichnet bittern Geſchmack.

Die Myrrhe, zu den Gummiharzen gehörend, enthält außer einem ätheriſchen Öl zwei Harze, Gummi, Traganthſtoff und mehrere Salze. Sie be-

ſitzt eine gelblichbraune und röthliche Farbe, iſt ſpröde, von eignem Geruch, etwas ſcharfem und bitterem Geſchmack, in der Wärme nicht ſchmelzend, läßt ſich aber am Lichte anzünden und brennt dann mit heller Flamme. Mit Waſſer gerieben giebt ſie eine Milch, damit deſtillirt ein flüchtiges, zum Theil auf dem Waſſer ſchwimmendes, zum Theil darin zu Boden ſinkendes Öl von anfangs weißer, dann ins Gelbe übergehender Farbe, myrrhenähnlichem Geruch und gleichem ſtark bitterem Geſchmack. — Das Gummi der Myrrhe, welches den Hauptbeſtandtheil des Extracts ausmacht, iſt im reinen Zuſtande graulich weiß, von nur geringem Myrrhengeſchmack und gibt mit Waſſer einen dickeren Schleim, als eine gleiche Menge arab. Gummi. — Das Harz der Myrrhe, welches durch Kochen der Myrrhe mit Alkohol und Verdampfen des Auszugs erhalten wird, iſt braunroth, von bitterem und aromatiſchem Geſchmack und läßt ſich durch Behandlung mit Äther in ein ſich darin löſendes Weichharz und ein ungelöſt bleibendes Harz zerlegen.

Extractum Nicotianae. Es wird aus dem ausgepreßten Saft der friſchen Tabaksblätter, wie die übrigen narkotiſchen Extracte, dargeſtellt. In den Nicotiana-Arten kommt ein eigenthümliches flüchtiges Alkaloid vor, welches iſolirt erhalten wird, wenn man trockene Tabaksblätter mit $\frac{1}{14}$ Ätzkali und der nöthigen, wiederholt zugeſetzten Menge Waſſer ſo lange deſtillirt, bis der Rückſtand nicht mehr ſcharf ſchmeckt, dann die Deſtillate mit Schwefelſ. ſättigt und übrigens ganz ſo wie bei Bereitung des reinen Coniins behandelt, zuletzt aber das Alkaloid in Äther aufnimmt, um es mittelſt Chlorcalcium von Waſſer völlig befreien zu können. Man kann auch die Tabaksblätter mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer ausziehen, den Auszug zur Extractdicke abdunſten, dann mit Alkohol von 81 PC. ausziehen und den geiſtigen Auszug wie oben behandeln; auch läßt ſich ſtatt Kali Ätzkalk oder reine Bittererde zur Trennung des Nicotin (dieſen Namen führt das Alkaloid) anwenden. Das Nicotin iſt in dem Tabak an eine Säure verbunden, von der es entweder durch Ätzkali getrennt oder mittelſt Schwefelſäure abgeſchieden und in ſchwefelſ. Nicotin verwandelt wird. Durch Behandlung des ſchwefelſ. Nicotins mit Ätzkali oder Kalk wird dann das Nicotin wieder in Freiheit geſetzt und deſtillirt zugleich mit etwas Ammoniak vermengt über. Das Ammoniak läßt ſich entfernen, wenn man das Deſtillat nochmals mit Schwefelſ. verbindet, abraucht, mit Alkohol das ſchwefelſ. Nicotin auflöſt, wo das ſchwefelſ. Ammoniak zurückbleibt, und erſteres wieder mit Ätzkali zerſetzt. Gail (Annal. d. Ph. XVIII. S. 66) digerirte rohen, getrockneten Tabak der ſchlechteſten Sorte mit 100 Pf. verdünnter Schwefelſäure in der Kälte, preßte nach 24 Stunden aus, dampfte zur dünnen Extractconſiſtenz ab und ließ erkalten. Es ſchied ſich eine Menge Salpeter kryſtalliniſch aus. Das braune Extract wurde mit Ätzkali deſtillirt, und ein farbloſes ammoniakreiches Deſtillat vom ſtärkſten Tabaksgeruch erhalten. In dem Deſtillat wurde geſchmolzenes Ätzkali bis zur Sättigung aufgelöſt, wobei ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit das Nicotin in Geſtalt einer waſſerklaren öligen Schicht abſonderte, das

in der concentrirten Kalilauge aber faſt unlösliche Ammoniakgas unter ſtarkem Aufbrauſen und Erwärmung entwich. Das Nicotin iſt eine faſt farbloſe, ölartige, ſehr giftige Flüſſigkeit, ſchwerer als Waſſer, hat einen dem Tabak ähnlichen Geruch und ſcharf brennenden Tabaksgeſchmack und reagirt nur im waſſerhaltigen Zuſtande alkaliſch. Es iſt flüchtig, deſtillirt ſchon lange vor dem Sieden unverändert über, kocht bei 246, wird aber dabei mit Zurücklaſſung einer braunen harzigen Subſtanz zum Theil zerſetzt, welche Zerſetzung es auch bei Zutritt der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erfährt. Auf Papier getröpfelt macht es einen Ölfleck, der aber nach einigen Stunden wieder verſchwindet. Es läßt ſich nicht durch eine Flamme entzünden, brennt aber mittelſt eines Dochtes mit hellleuchtender rußender Flamme. Durch Jod wird es anfangs gelb, dann kermesroth gefärbt; durch Salpeterſäure und Vitriolöl wird es beim Erwärmen völlig zerſetzt. Mit Waſſer, Alkohol und Äther miſcht es ſich in jedem Verhältniſſe, die wäſſerige Löſung ſchmeckt noch bei $\frac{1}{1000}$ Nicotin ſcharf und riecht ſtark nach Tabak. In fetten Ölen iſt es leicht, in ätheriſchen ſchwer löslich. Die verdünnten Säuren neutraliſirt das Nicotin vollſtändig und bildet mit ihnen Salze, welche meiſt löslich, zum Theil kryſtalliſirbar, geruchlos und von ſehr ſcharfem Tabakgeſchmack ſind. Die Auflöſungen der Nicotinſalze laſſen ſich bei gelinder Wärme ohne Zerſetzung abdampfen, werden von den Alkalien leicht zerſetzt und geben mit Platinchlorid einen gelben, körnigen, mit Sublimatlöſung einen weißen, flockigen Niederſchlag. Bei einer etwas höhern Temperatur werden die meiſten Nicotinſalze leicht zerſetzt; das ſalpeterſ. Salz iſt nach Davy ſo unbeſtändig, daß ſeine Zerſetzung ſchon beginnt, wenn es einige Stunden in Auflöſung gelaſſen wird. Das Nicotin beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff in noch nicht beſtimmten Verhältniſſen. Buchner (Repert. XXXII. S. 361) hat das Nicotin aus den Samen dargeſtellt. Die aus den Samen mit Waſſer bereitete Emulſion wurde bis zum Sieden erhitzt und zur Abſcheidung des Eiweißſtoffes mit einigen Tropfen Vitriolſäure verſetzt. Die von dem in Flocken ausgeſchiedenen Eiweiß abfiltrirte Flüſſigkeit wurde zur Syrupsdicke verdampft und in einer Retorte mit Kalkhydrat der Deſtillation unterworfen. Das Deſtillat wurde mit Schwefelſäure neutraliſirt und bei mittlerer Temperatur der freiwilligen Verdunſtung überlaſſen, wobei das Ganze zu einer weißen geruchloſen Maſſe eintrocknete. Dieſe Maſſe mit abſolutem Alkohol behandelt, löſte letzterer daraus das ſchwefelſaure Nicotin auf, das gleichzeitig mitgebildete ſchwefelſaure Ammoniak zurücklaſſend, worauf man erſteres durch Zuſatz von Barytwaſſer zerſetzte und ſo das Nicotin rein erhielt. Dieſes blieb aus der von dem Schwerſpath abfiltrirten Flüſſigkeit beim Verdunſten in einer Temp. von 12—20 R. als eine blaßgelbe etwas körnige honigähnliche Maſſe zurück, welche geröthetes Lakmus wieder blau färbte, einen ſchwachen Geruch, aber einen ſtechend ſcharfen Geſchmack hatte. Aus getrockneten Tabaksblättern wird durch Alkohol alles Nicotin, größtentheils als eſſigſaures Salz ausgezogen. Ein anderer ebenfalls flüchtiger Beſtandtheil des Tabaks wird durch Deſtillation der friſchen oder trocknen Tabaksblätter

mit wenig Waſſer ohne Zuſatz eines Alkali erhalten. Dieſer Stoff, der den Namen Nicotianin (Tabakkampher) bekommen hat, ſcheidet ſich aus dem concentrirten Deſtillate in weißen, kryſtalliniſchen Blättchen auf der Oberfläche deſſelben aus, unterſcheidet ſich aber von dem Nicotin durch ſeine neutrale Beſchaffenheit und iſt wohl nichts Anders, als ein concretes, flüchtiges Öl oder, was wahrſcheinlicher iſt, ein Hydrat des Tabaköls. Das Nicotianin riecht nach Tabak und Hollunderblüthen, ſchmeckt erwärmend bitterlich, nicht ſcharf, wirkt nicht narkotiſch, ſchmilzt in der Hitze leicht und verflüchtigt ſich dann unzerſetzt. In Waſſer iſt es wenig, in Alkohol und Äther aber leicht löslich. Nach Hermbſtädt ſoll jedoch das Nicotianin, zu einem Gran verſchluckt, Schwindel, Übelkeit und Neigung zum Erbrechen erregen. Conwell (Pharm. Centr. Bl. 1832. S. 344) hat auch aus dem Tabak ein gelbes Öl von ſehr ſtarkem, eigenthümlichem Tabakgeruch und Geſchmack erhalten, welches er für den giftigen Beſtandtheil des Tabaks erklärt. Außerdem finden ſich im Tabak noch Harz, Stärkmehl, freie Äpfelſäure, mehrere Salze u. a. Stoffe mehr. Bei der Gährung, welche die Tabakblätter bei ihrer Zubereitung zum Rauch- oder Schnupftabak erleiden, wird weder das Nicotin, noch das Nicotianin, wohl aber Eiweißſtoff und andere Stoffe zerſtört, wodurch Ammoniak ſich bildet, welches, das Nicotinſalz zerlegend, den Geruch durch das freiwerdende Nicotin hervorbringt.

Extractum Nucis vomicae. Das wäſſerige Krähenaugenextract wird durch 2maliges Auskochen der geraſpelten Krähenaugen mit Waſſer und Abdampfen der Abkochungen bis zum 4ten Dichtigkeitsgrade bereitet. Dieſes Extract iſt von ſehr ſchleimiger Beſchaffenheit, gibt mit Waſſer keine klare Auflöſung und beſitzt einen äußerſt bitteren, eckelhaften Geſchmack. Man muß die Abkochungen der Krähenaugen vor dem Abdampfen längere Zeit ſtehen laſſen, damit ſie ſich gehörig klären, ſie dann möglichſt hell von dem Bodenſatz abgießen und nur den trüben Reſt auf ein Colatorium bringen. Das Extractum Nuc. vomic. spirituosum wird durch wiederholtes Digeriren der zerkleinerten Krähenaugen mit Alkohol von 0,84 PC., Abdeſtilliren des Alkohols aus ſämmtlichen Auszügen bis zum 4ten Theil Rückſtand und Abdampfen des letztern bis zur Trockne oder, nach der Preuß. Pharm., bis zur Conſiſtenz eines dicken Extracts dargeſtellt. Es iſt von grünbrauner Farbe, ſehr bitterem Geſchmack und gibt mit Waſſer eine trübe Auflöſung. Die Krähenaugen, welche ſehr leicht zu pulveriſiren ſind, wenn man ſie einmal in einer Deſtillirblaſe mit Branntwein auskocht und dann trocknet, beſtehen aus Strychnin und Brucin, 2 Alkaloiden, die mit einer eigenen Säure verbunden ſind (ſ. Strychnin), fettem Öl, Schleim, Stärkmehl, Extractivſtoff und Holzfaſer. Da die Alkaloidſalze ſowohl in Waſſer, als Alkohol löslich ſind, ſo gehen ſie auch in beide Extracte ein und bedingen die heftig wirkenden Eigenſchaften derſelben, nur iſt das mit Alkohol bereitete Extract ſchon in geringerer Gabe weit ſtärker wirkend, da es wegen der darin fehlenden ſchleimigen Stoffe in gleicher Maſſe mehr Alkaloidſalz enthält, als

das wäſſerige Extract. Das fette Öl der Krähenaugen löſt ſich größtentheils mit auf, wenn dieſelben mit Alkohol von 0,84 ſpecifiſch. Gew. ausgezogen werden, nicht aber, wenn man nur gewöhnlichen Alkohol von 70—72 PC. anwendet.

Extractum Opii. Man digerire gröblich zerſchnittenes Opium mit 3—4 Theilen Waſſer, gieße die Flüſſigkeit ab und wiederhole die Ausziehung des rückſtändigen Opiums noch 2 bis 3mal. Der Rückſtand wird ſtark ausgepreßt, alle Auszüge zuſammengegoſſen und zum Abſetzen einige Stunden ruhig ſtehen gelaſſen. Die Flüſſigkeit wird hierauf filtrirt und zum 4ten Dichtigkeitsgrade verdunſtet. Auch läßt ſich bei Bereitung des Aq. Opii das Extract als Nebenprodukt gewinnen. — Über die Zuſammenſetzung des Opiums wird in einem eigenen Artikel (ſ. Opium) gehandelt werden. Das Opiumextract iſt braun, glänzend, von ſtarkem Opiumgeruch und Geſchmack, im Waſſer leicht auflöslich und nur geringe Flocken abſetzend. Das Opiumextract enthält größtentheils alle wirkſamen Beſtandtheile des Opiums; doch bleibt ein Theil Morphium in dem Rückſtand und kann dann noch beſonders daraus dargeſtellt werden. Wenn man nach Mouchon's Angabe (Berz. Jahresb. 13. S. 305) 1 Th. Opium mit 4 Th. Waſſer auszieht, und zu der ſo erhaltenen Löſung 25 Th. Lactucawaſſer (ſ. Extr. Lactuc. viros.) ſetzt, ſo werden aus erſterer ungefähr 0,4 vom Gewicht des angewandten Opiums an Stoffen gefällt, die für nicht wirkſame Theile des Opiums gehalten werden. In der Löſung bleibt der Morphingehalt, und nach dem Filtriren dampft man ſie zu einer Art gereinigten Opiumextract ab. Auflöſungen von Sublimat und Opiumextract zuſammengegoſſen geben einen braunen, flockigen Niederſchlag, in welchem ſich hauptſächlich Calomel befindet, während die Flüſſigkeit auch noch Queckſilberſalz enthält.

Phlorrhizin. In der Rinde des Apfel-, Birn-, Zwetſchgen- und wilden Kirſchbaums iſt durch Konnick und Stas eine neue organiſche Subſtanz entdeckt worden, die den angeführten Namen erhalten hat. Zur Darſtellung des Phlorrhizin kocht man die Rinde der friſchen Wurzel des Apfelbaums (die getrockneten Wurzeln enthalten ſehr wenig) 2 Stunden lang mit ſo viel Waſſer, als hinreicht, die Rinde zu bedecken, gießt dann die Flüſſigkeit ab, und macht eine zweite Abkochung, welche man beſonders hinſtellt; ſie läßt gewöhnlich ſchon den folgenden Tag eine anſehnliche Menge körniger Kryſtalle von Phlorrhizin fallen, die man mit deſtillirtem Waſſer und Thierkohle behandelt, um ſie rein zu erhalten. Durch ferneres Verdunſten der von den Kryſtallen getrennten Flüſſigkeit, ſetzt ſich alles Phlorrhizin daraus ab, welches 3 Proc. aus der friſchen Wurzel beträgt. — Eine größere Ausbeute von Phlorrhizin wird aber erhalten, wenn man die Wurzelrinde mit verdünntem Alkohol bei + 50° 8 bis 10 Stunden lang auszieht, von dem Auszug den größten Theil des Alkohols abdeſtillirt, und dann den Rückſtand kryſtalliſiren läßt. Das Phlorrhizin beſitzt im völlig reinen Zuſtande eine weiße Farbe,

gewöhnlich aber ſpielt die Farbe etwas ins Gelbliche; es kryſtalliſirt in Nadeln, bei größern Quantitäten auch in Tafeln und hat einen zuerſt ſüßlichen, dann rein bittern Geſchmack. Waſſer von 0°—22° löſt nicht mehr als $\frac{1}{1000}$. Von 22°—100° C. (bei welchem letztern Grad es in jedem Verhältniß von dem Waſſer gelöſt wird) iſt die aufgelöſte Menge ſehr verſchieden. In abſolutem Alkohol iſt es bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls ſehr auflöslich, dagegen aber ſelbſt in kochendem Äther nur wenig auflöslich. Sein ſpec. Gew. iſt = 1,4298. Bis zum Siedepunkt des Waſſers erhitzt verliert es alles Kryſtalliſationswaſſer, welches es, ſelbſt der feuchten Luft ausgeſetzt, nicht wieder anzieht. Es ſchmilzt bei + 108° und kommt bei 177 ins Sieden; ſtärker erhitzt fängt es an ſich zu zerſetzen, indem ſich eine ſehr kleine Quantität Benzoeſäure, Brenzeſſiggeiſt und ein braunes Öl, welches ſchwerer als Waſſer iſt, bildet. Im feuchten Zuſtande löſen es concentrirte Säuren ohne Veränderung auf; getrocknet wird es vom Vitriolöl anfangs lebhaft gelb gefärbt und dann mit dunkelbraunrother Farbe aufgelöſt. Durch Salpeterſäure wird es beim Erhitzen in Sauerkleeſäure verwandelt. Alkalien löſen es ebenſo, wie ſtarke Eſſigſäure auf. In der Auflöſung des Phlorrhizin bringt ſchwefelſaures Eiſenoxyd einen braungelben und Bleizucker einen reichlichen weißen Niederſchlag hervor; letzterer nimmt beim Trocknen eine gelbe Farbe an. Das Phlorrhizin zeigt viele Analogie mit dem Populin, unterſcheidet ſich aber von letzterm ſchon dadurch, daß es nicht wie dieſes mit Salpeterſäure Welteriſches Bitter, ſondern Kleeſäure bildet. Es ſoll aus 51,00 Kohlenſtoff, 5,07 Waſſerſtoff und 43,33 Sauerſtoff beſtehen.

Extractum Pimpinellae. Das Pimpinellextract wird nach der Preuß. Pharmac. auf ähnliche Weiſe, wie das Extr. Angelic. bereitet. Es hat eine braunſchwarze Farbe und den Geruch und Geſchmack der Pimpinellwurzel. Die Wurzel enthält zum vorwaltenden Beſtandtheil ein ätheriſches Öl, ein ſcharfes Harz und harzigen Extractivſtoff.

Extractum Piperis. In dem ſchwarzen und langen Pfeffer iſt ein eigenthümlicher Stoff enthalten, der, wie das Chinin, gegen Wechſelfieber angewendet wird und daher hier eine kurze Erwähnung verdient, da er auch in das aus dem Pfeffer bereitete geiſtige Extract übergeht. Er hat den Namen Piperin erhalten und wird dargeſtellt, wenn man den ſchwarzen, gröblich gepulverten Pfeffer mit heißem Alkohol erſchöpft, den Alkohol durch Deſtillation von dem Auszug abdeſtillirt, den Rückſtand einige Zeit im Waſſerbade unter wiederholtem Zuſatz von verdünntem Alkohol (um das ätheriſche Öl zu entfernen) erhitzt, dann mit Waſſer gut auswäſcht und erkalten läßt. Man löſt dann die körnig kryſtalliniſch harzige Maſſe in 6—8 Theilen Alkohol auf, verſetzt die Auflöſung mit Kalkhydrat, filtrirt heiß und wäſcht den kalkhaltigen Rückſtand mit kochendem Alkohol aus. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunſten des Filtrats ſchießt das Piperin an. Die letzten Antheile müſſen durch wiederholtes Löſen in Alkohol und Kryſtalliſiren, ſo wie

durch Behandeln mit Blutlaugenkohle, gereinigt werden. Das Piperin läßt ſich auch ohne Zuſatz von Kalk durch Alkohol aus dem ſchwarzen Pfeffer erhalten; es kryſtalliſirt dann aber wegen beigemiſchten Harzes und Fettes, welche durch Kalk zu entfernen ſind, ſchwieriger. Das reine Piperin kryſtalliſirt in ſchiefen, rhombiſchen, durchſichtigen Prismen oder in zarten, weißen Nadeln, die aber, wenn ſie Harztheilchen enthalten, ſchwach gelblich gefärbt erſcheinen; es iſt ziemlich ſpröde, zerreiblich und etwas klebend, luftbeſtändig, geruchlos, hat aber, wenn ihm noch ätheriſches Öl anklebt, einen Geruch nach Pfeffer und einen ſchwach pfefferartigen Geſchmack. Über den Siedpunkt des Waſſers erhitzt ſchmilzt es zu einem gelblichen, klaren, nach einiger Zeit wieder erſtarrenden Öl und gibt in ſtärkerer Hitze nießenerregende Dämpfe, wobei es ſich unter Entwicklung von Ammoniak unter Zurücklaſſung von Kohle zerſetzt. An der Luft erhitzt, läßt es ſich entzünden und brennt mit rußender Flamme; durch Vitriolöl wird es anfangs blutroth, dann dunkelbraun und durch Salpeterſäure dunkelgoldgelb gefärbt. Das Piperin iſt in kaltem Waſſer faſt unlöslich; auch heißes Waſſer löſt nur wenig davon auf; heißer Alkohol, Äther und ätheriſche Öle löſen es leicht auf, kalter Alkohol nur ſchwierig. Die Löſungen des Piperins ſchmecken ſcharf, pfefferartig, reagiren aber weder ſauer, noch alkaliſch. In Eſſigſäure iſt es zwar auflöslich; die Verbindung wird aber durch Zuſatz von Waſſer größtentheils und durch Erwärmen völlig wieder aufgehoben. Mit den Säuren geht es keine ſalzartigen Verbindungen ein. Das Piperin beſteht aus 10 At. Kohlenſtoff, 44 Waſſerſtoff, 8 Sauerſtoff, 2 Stickſtoff.

Extractum Polygal. amar. Der Extractivſtoff der bittern Kreuzblume iſt ſowohl in Alkohol, als Waſſer leicht auflöslich und zeichnet ſich durch einen ſehr bittern, kratzenden Geſchmack aus, iſt aber noch nicht rein dargeſtellt worden. Das Extract kann aus dieſer Pflanze am beſten durch gelindes Auskochen mit Waſſer bereitet werden. Nach Martius unterſcheidet ſich das Decoct der echten Polygala von dem der P. vulgaris durch die auf Zuſatz der Eiſenchloridauflöſung darin entſtehende grünlichſchwarze Farbe.

Extractum Pulsatillae. Dieſes Extract wird aus dem friſch ausgepreßten Saft von Anemone pratense nach Art der narkotiſchen Extracte dargeſtellt. Es beſitzt eine ſchwarze Farbe, ſchmeckt nur unbedeutend ſcharf, und gibt mit Waſſer eine ſchwärzlichbraune Auflöſung.

Alle zur Anemonen-Gattung gehörige Pflanzen ſind zwar geruchlos, haben aber im friſchen Zuſtande einen ſcharfen, beißenden Geſchmack, der jedoch durch Trocknen faſt ganz verloren geht, ſo daß ſie dann nur noch bitterlich ſalzig ſchmecken. Man erhält den ſcharfen Stoff durch Abziehen von Waſſer über die friſchen Pflanzen der Anemone pratensis und Pulsatilla, wo er ſich in der Ruhe und nach einiger Zeit aus dem Deſtillat, welches die ganze Schärfe der Pflanze beſitzt, in weißen Blättchen und Nadeln abſcheidet.

Man nennt dieſen Stoff Anemonin, Anemon. Das Anemonin läßt ſich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, iſt ſchwerer als Waſſer, völlig geruchlos und anfangs auch geſchmacklos; bald aber entwickelt es ein anhaltendes Brennen, und es bleibt mehrere Tage eine Unempfindlichkeit der Zunge zurück; auch finden ſich auf den Stellen, wo es eingewirkt hat, weiße Bläschen. Es ſchmilzt leicht in der Hand und verdampft auf einem heißen Blech ohne Rückſtand in ſtechend riechenden, die Augen und Geruchsnerven ſtark reizenden Dämpfen. Im Waſſer iſt es nur wenig löslich; Alkohol nimmt es in der Kälte auch nur ſchwierig auf; aber in heißem Alkohol iſt es in bedeutender Menge auflöslich, ſcheidet ſich aber beim Erkalten zum größten Theil wieder aus. Fette, ſo wie ätheriſche Öle löſen es nur in der Wärme auf. Mit Säure bildet es keine Salze, wird aber von verdünnten Säuren ohne Veränderung aufgelöſt, von concentrirten ſtarken Säuren aber zerſetzt. An der Lichtflamme verbrennt das Anemonin mit heller Flamme ohne Rückſtand. Das Anemonin gehört wahrſcheinlich zu der Claſſe der ätheriſchen Öle und iſt wahrſcheinlich Anemonölhydrat. Es ſcheidet ſich auch nicht ſofort aus dem anfangs ganz klaren Deſtillat aus, ſondern nur erſt bei der Cohobation deſſelben und in der Ruhe. Außer dem Anemonin fällt auch noch in dem Deſtillat ein feines weißes Pulver nieder, das ohne Geruch und Geſchmack iſt und ſich völlig indifferent verhält. Die wäſſerigen Deſtillate von den Anemonen enthalten auch eine Säure, da dieſelben die Lakmustinktur ſtark röthen.

Extractum Quassiae. Es iſt am zweckmäßigſten, das zur Bereitung des Quaſſienextracts beſtimmte geraſpelte Quaſſienholz zuerſt mit 5 Theilen Waſſer 2—3 Tage lang maceriren zu laſſen, dann daſſelbe auszupreſſen und es hierauf noch 3 bis 4mal mit der erforderlichen Menge Waſſer auszukochen. Sämmtliche Auszüge dampfe man bis zum 3ten Grad der Conſiſtenz ab. Nach den Verſuchen Trommsdorffs liefert ein 2maliges Auskochen des Quaſſienholzes nach vorheriger Maceration das reinſte Extract; die ſpätern Abkochungen enthalten größtentheils nur Salze. Ein gutes Quaſſienextract darf nicht körnig oder grieslich ſeyn, muß eine dunkel gelbbraune Farbe beſitzen, einen äußerſt bittern etwas ſalzigen Geſchmack haben und ſich im Waſſer mit brauner Farbe auflöſen. Iſt das Extract durch öfteres Auskochen des Holzes bereitet worden, dann hat es eine mehr griesliche Beſchaffenheit und einen ſtärkern ſalzigen Geſchmack. Nach einiger Zeit zeigen ſich darin würflige kleine Kryſtalle, die nach Keller (Repert. u. R. 2 B. S. 201), mit Schwefelſäure übergoſſen, Eſſigſäure entwickeln. Nach Trommsdorff enthält es auch Gyps und Chlorcalcium, und Pfaff fand in dem Extract ein ammoniakaliſches Salz, das, mit Ätzkali zuſammengerieben, ſich als ſolches durch den Geruch zu erkennen gab. Nach Runge gibt die Quaſſie durch Extrahiren mit kaltem Waſſer mehr Extract, als durchs Auskochen, und ein ſolches auf kaltem Wege gewonnenes Extract iſt nicht bröcklig, gibt auch eine klare Auflöſung. Der Bitterſtoff der Quaſſia, das Quaſſiabit-

ter, hat Winkler (Repert. n. R. 4 B. S. 87) kryſtalliſirt dargeſtellt, indem er das mit Alkohol bereitete Extract mit deſtillirtem Waſſer behandelte, die wäſſerige Flüſſigkeit filtrirte, zur ſtarken Extractconſiſtenz abrauchte und das erhaltene Extract ſo lange mit abſolutem Alkohol in Berührung ſetzte, als dieſer noch einen bittern Geſchmack erhielt. Beim Verdunſten der weingeiſtigen Auszüge blieb eine harzartig erſcheinende, beinahe trockne Maſſe zurück, die ſich größtentheils in heißem Waſſer auflöſte und nur wenig dunkelbraunes Harz hinterließ. Die wäſſerige Auflöſung, von dieſem geſchieden, erſchien hellweingelb; ſie wurde mit Thierkohle entfärbt und in gelinder Wärme abgedampft. Hiebei kryſtalliſirte der reine Bitterſtoff in äußerſt feinen, weißen, mattatlasglänzenden Säulchen, die völlig geruchlos waren, aber einen höchſt bittern Geſchmack beſaßen. Das Quaſſiabitter löſt ſich ſehr leicht in Alkohol auf, weniger in Waſſer und kaum merklich in Äther. Aus ſeiner Auflöſung in Alkohol ſcheidet es ſich nicht in Kryſtallen, ſondern als eine farbloſe harzähnliche Maſſe aus. Die wäſſerige Auflöſung wird durch Gerbſtoff in dicken weißen Flocken gefällt; Sublimat erzeugt darin einen weißen Niederſchlag. Winkler betrachtet das Quaſſiabitter als ein Alkaloid, deſſen Sättigungsvermögen gegen Säuren jedoch nur gering iſt.

Extractum Quercus. Das Eichenrindeextract wird durchs Auskochen der Rinde der jungen Äſte von Quercus Robur bereitet. Es hat ein braunrothes mattglänzendes Anſehen, einen dem Chinaextract ähnlichen, aber weit ſtärker zuſammenziehenden bitterlichen Geſchmack, einen lohartigen Geruch, und gibt mit Waſſer eine rothbraune, mit einer Eiſenoxydſalzlöſung vermiſcht eine ſchwarze dintenähnliche Auflöſung. — Die Eichenrinde enthält zum vorwaltenden Beſtandtheil Gerbſtoff und einen eigenthümlichen Bitterſtoff; dann Gallusſäure, Pectin, Gummi, unkryſtalliſirbaren Zucker, mehrere Salze und Erden ꝛc. Gerbſtoffabſatz ließ ſich nicht in dem Eichenrindeextract auffinden. Aus friſcher Eichenrinde erhält man nach Gerber eine geringere Menge Gallusſäure, als aus ſolcher, die ſchon längere Zeit gelegen hat. — Das Eichenrindebitter wird ſchon durch kaltes Waſſer, vollſtändiger durch kochendes aus der Rinde ausgezogen. Man erhält es abgeſondert, wenn man den wäſſerigen Auszug im Waſſerbade verdampft, durch abſoluten Alkohol von Gallusſäure und Gerbſtoff befreit, dann im Waſſer wieder auflöſt, durch Alkohol von 80 PC. das Gummi niederſchlägt, die Auflöſung zur Extractdicke verdampft, unter Abſonderung des ſich abſcheidenden Extractabſatzes das Extract nochmals im Waſſer auflöſt, die Auflöſung mit gebrannter Bittererde kocht, welche noch Gerbſtoff aufnimmt, und die dann abfiltrirte Flüſſigkeit bei gelinder Wärme abdampft. Der ſo dargeſtellte Bitterſtoff, der jedoch nicht ganz frei von äpfel- und ſalzſ. Salzen und einer geringen Menge Zucker iſt, erſcheint zum Theil in Nadeln, größtentheils aber als eine bräunlichgelbe, feſte Maſſe von ſtarkem Glasglanze, die in dünnen Lagen durchſichtig iſt und zerrieben ein hellröthliches Pulver gibt. Sein Geſchmack iſt rein bitter, der Geruch lohartig. Selbſt nach längerer Zeit zieht er nur we-

nig Feuchtigkeit aus der Luft an, iſt ohne ſaure und alkaliſche Reaktion, und in Waſſer und Alkohol, aber nicht in abſolutem Alkohol und Äther löslich. Seine wäſſerige Löſung wird durch Bleieſſig und Bleizucker, Silberſolution, Zinnſolution und ſalpeterſaures Queckſilberorydul (gelbröthlich) durch Eiſenorydſalze grünlich und durch Alkalien roth gefärbt. In der Eichenrinde iſt übrigens ſo viel Pectin enthalten, daß, wenn man das Decoct der Rinde mit Kali ſchwach überſättigt, die Gallertſäure geleeartig gefällt wird.

Die Eicheln ſind die reifen Früchte des Eichbaums und werden, von dem Kelch befreit, entſchält, gelinde geröſtet und gemahlen, mit kochendem Waſſer ausgezogen oder damit gekocht als Eichelkaffee zum Arzneigebrauch verwendet. Löwig fand als Beſtandtheile der Eicheln (ſ. Buchn. Rep. B. 28. S. 169) folgende Stoffe: Fettes Öl, Harz, Gummi, Gerbſtoff, bittern Extractivſtoff, Stärkmehl, Holzfaſer und Spuren von Kali, Kalk und Alaunerdeſalzen. Bennerſcheid hat auch durch Deſtillation aus den Eicheln ein ſtark riechendes Öl erhalten, das aus zwei verſchiedenen flüchtigen Ölen zuſammengeſetzt zu ſeyn ſchien. Die Eicheln gehören demnach zu den wirkſamen toniſchen Mitteln, in welchen der ſchädliche Eindruck des Gerbſtoffs auf den Magen, wodurch häufig bei fortgeſetztem Gebrauch Magendrücken und Erbrechen erfolgt, durch die Verbindung mit dem Bitterſtoff, wenn auch nicht ganz aufgehoben, doch größtentheils gemindert, und durch die Verbindung mit dem Stärkmehl die chemiſche Wirkung deſſelben auf thieriſche Materie geſchwächt iſt. Will man alſo die toniſche Wirkung des Gerbſtoffs mit der nährenden Kraft des Stärkmehls vereint angewendet wiſſen, ſo ſollten die Eicheln nicht im geröſteten Zuſtande, ſondern in Subſtanz angewendet werden, denn durch das Röſten wird ein großer Theil des Stärkmehls in Gummi verwandelt und auch der Gerbſtoff dabei verändert. Die geröſteten Eicheln enthalten vorzüglich das bittere Princip, dann aber auch ein durch das Röſten entſtandenes empyreumatiſches Öl. Wegen des bedeutenden Gehalts an Stärkmehl geben die Eicheln gedörrt, fein geſchroten und hernach in Waſſer geweicht, ein geſchmackloſes, als Nahrungsmittel brauchbares Mehl, das aber viel Sauerteig erfordert, um in Gährung gebracht zu werden.

Nach Dierbach (Ann. d. Pharm. XII. 1. S. 85) hat man beſondere Aufmerkſamkeit auf die Auswahl der zum Arzneigebrauch beſtimmten Eicheln zu verwenden, die in ihrer Qualität ſo verſchieden ſind. Von den beiden, im mittlern und ſüdlichen Deutſchland vorkommenden 2 Eichen: Q. Robur und pedunculata ſind die Früchte der erſtern ſüßer, weniger herb und geben ein angenehmes Getränk. In kalten und naſſen Sommern erhalten die Eicheln nicht ihre gehörige Reife, bleiben außerordentlich herb und hart und liefern alsdann ein Getränk, das nicht ſelten Kolikſchmerzen, Verſtopfungen ꝛc. verurſacht. Dr. Perron bemerkte auch, daß die im nördlichen Frankreich geſammelten Eicheln eine widerliche Schärfe und ein, bei der Erhitzung eigenthümlich übelriechendes Princip enthalten. Ein damit bereiteter Kaffee muß lange in offenen Gefäßen kochen, um das beim Röſten zurückbleibende widerliche Öl durch die Hitze zu verjagen. Bei den aus dem ſüdlichen Frankreich

kommenden Eicheln verflüchtigt ſich das widerliche ölige Weſen ſchon größtentheils während des Kochens; das Pulver dieſer ſüdlichen Eicheln iſt ſanfter anzufühlen und markiger, als das der nördlichen. Alle ſchimmelige und verdorbene Eicheln ſind zu entfernen, man muß auch den ganzen Vorrath röſten, damit ſie ſich halten, und in gut verſchloſſenen Gefäßen an einem feuchten Orte aufbewahren. Übrigens darf man nur ſo viel davon pulvern, als man gerade davon nöthig hat. Von vorzüglicher Güte ſind die ſpaniſchen Eicheln.

Extractum Ratanhae. Soubeirans Verſuche (Repert. XLVII. S. 97) ergeben, daß unter den verſchiedenen Arten, das Ratanhiaextract zu bereiten, die Ausziehung der Wurzel mittelſt heißem Waſſer den Vorzug verdiene. Alkohol zieht zwar die meiſten Stoffe aus, allein auch vielen in Waſſer unauflöslichen, veränderten, in Extractabſatz übergegangenen Gerbſtoff. Das durch Abkochung der Wurzel erhaltene Extract enthält 40 PC. eines unauflöslichen Gemengs eines durch das Kochen entſtandenen Extractabſatzes und einer Zuſammenſetzung aus Gerbſtoff und Amylum. Das durch Aufguß bereitete Extract aber enthält 90 PC. auflöslicher, wirkſamer Subſtanzen. Vorzüglich günſtig zeigt ſich nach Boullay für die Bereitung des Ratanhiaextracts die Verdrängungsmethode. Wenn auch durch Abkochen mit Waſſer oder durch Infuſion mit Alkohol mehr Extract gewonnen wird, als durch Verdrängung mit kaltem Waſſer, ſo iſt das auf letztere Weiſe gewonnene doch reicher an wirkſamen Theilen. Es ſind nur 1½ Theile Waſſer erforderlich, um die Ratanhia aller ihrer auflöslichen Theile zu berauben. Da man nicht lange abzurauchen hat, ſo iſt das Extract auch vollkommen in Waſſer auflöslich.

Das im Handel vorkommende und aus den friſchen Wurzeln in Braſilien bereitete Extract iſt feſt, trocken, glänzend und in ſiedendem Waſſer faſt gänzlich auflöslich. Das Ratanhiaextract beſteht aus Gerbſtoff, Schleim und Stärkmehl. Peſchier hat auch in dem amerikaniſchen Ratanhiaextract eine eigenthümliche Säure, Ratanhiaſäure, gefunden, die ſich vorzüglich durch ihre große Affinität zur Baryterde auszeichnet, worin ſie ſelbſt die Schwefelſäure übertrifft. In mehreren Ratanhiawurzelſorten findet ſich jedoch dieſe Säure nicht.

Extractum Rhei. Die zu gröblichem Pulver geſtoßene Rhabarber ziehe man 2- bis 3 mal mit kochendem Waſſer aus, ſeihe die durch ſtarkes, aber vorſichtiges Auspreſſen erhaltene Flüſſigkeit durch ein dichtes wollenes Tuch, laſſe ſie 24 Stunden ruhig ſtehen und dampfe dann die vollkommen helle Flüſſigkeit am beſten zum 4ten Grad der Conſiſtenz ab, da dieſes Extract bei weicherer Conſiſtenz leicht zu ſchimmeln beginnt und einen ſäuerlichen Geruch annimmt. Das Rhabarberextract hat den eigenthümlichen Geruch und Geſchmack der Wurzel, eine dunkelbraungelbe Farbe und iſt im Waſſer, einen nur geringen Abſatz bildend, vollkommen löslich. Beral (Pharm. Centr. B. 1834. S. 731) zieht zur Extraction der Rhabarberwur-

zel den verdünnten Alkohol allen übrigen Löſungsmitteln vor, der die Hälfte der Rhabarber auflöſt und die aufgenommenen Theile nach der Verdunſtung im unveränderten Zuſtande zurückläßt. Er bereitet das Extract auf folgende Weiſe: 4 Unzen gepulverte Rhabarber, 14 Unzen feiner Sand und 8 Unz. wäſſeriger Alkohol von 22° B. werden in einem marmornen Mörſer zu einem Brei angerührt, derſelbe dann zwiſchen 2 Schichten Sand in einem verlängerten Trichter, den man auf eine Flaſche ſteckt, gebracht und mit 8 Unzen Alkohol übergoſſen. Die Hälfte des Alkohols wird tropfenweiſe in die Flaſche abfließen und Alles, was die Rhabarber abgeben kann, mit ſich nehmen. Die erhaltene Tinctur wird im Waſſerbade zur Extractdicke gebracht; das Product beträgt 2 Unzen. Das Extract iſt ſchlüpfrig und durchſcheinend, von lebhafter Farbe und ſtarkem Arom; ſeine Wirkung iſt der doppelten Menge der Rhabarber gleich.

Pfaff erhielt, als er das wäſſerige Rhabarberextract mit möglichſt waſſerfreiem Alkohol auszog, nach dem Verdunſten des letzteren eine dunkelbraune glänzende, undurchſichtige Subſtanz von ganz eigenthümlich eckelhaft bitterem, kaum merklich zuſammenziehendem Geſchmack und eigenthümlichem, etwas widrigem Geruch, die er mit dem Namen Rhabarberſtoff bezeichnete. Derſelbe löſt ſich in Alkohol, Waſſer und Äther mit gelber Färbung auf und ſcheint dem Gerbſtoff am nächſten zu ſtehen. Wird der Rhabarberſtoff in vielem Waſſer aufgelöſt, ſo ſcheidet ſich aus der Flüſſigkeit ein gelber Stoff aus, den Henry Rhabarberin nennt, der unauflöslich in kaltem, auflöslich in heißem Waſſer, Alkohol und Äther iſt, einen herben bitteren Geſchmack beſitzt und ſich beim Erhitzen als ein gelber, wohlriechender Rauch verflüchtigt. Außer dieſem Stoff läßt ſich aus dem Rhabarberſtoff Pfaff's auch noch Schleimzucker, dem Etwas von Kalkſalz anhängt, Extractivſtoff und etwas Harz darſtellen; auch enthält er Spuren von Gallusſäure. Brandes und Geiger ſtellten den Farbſtoff aus der Rhabarber in reinem Zuſtande dar; er iſt in ihr mit anderen extractiven Theilen, Salzen, vorzüglich aber mit Gerbſtoff zugleich vorhanden. Er hat den Namen Rhabarbergelb, Rhabarberſtoff, Rhabarberbitter, Rhabarberſäure erhalten und ſcheint der wirkſame Beſtandtheil der Rhabarber zu ſeyn, inſoferne $\frac{1}{4}$ Gran davon, einem großen Vogel beigebracht, mehrere Darmausleerungen bewirkt. Man erhält das Rhabarberbitter möglichſt rein, wenn man die Wurzel mit Alkohol im Verdrängungsapparat kalt auszieht, den Alkohol abdeſtillirt, den Rückſtand im Waſſerbad zur Trockne verdampft, das trockne Extract nur in ſo viel Waſſer auflöſt, bis Trübung zu entſtehen anfängt, und dann ſo lange mit gleichen Theilen Waſſer verdünnte Schwefelſäure oder Salpeterſäure unter Umrühren allmählig verſetzt, als noch ein ſchnell zuſammenballender dunkler Niederſchlag entſteht. Der extractartige Niederſchlag wird mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, dann in kochendem W. aufgelöſt, die heiße Flüſſigkeit von dem Ungelöſten abgegoſſen, bis auf + 25 abgekühlt, dann wieder von dem entſtandenen Bodenſatz abgegoſſen, dieſer mit kaltem W. ausgewaſchen und, wenn etwas davon, in Alkohol gelöſt, mit Eiſenchlorid noch dunkelgrün gefärbt

wird, noch einmal in heißem Waſſer aufgelöſt und durch Erkaltenlaſſen gefällt. Der ſo gereinigte Niederſchlag wird nun in abſolutem Alkohol aufgelöſt, filtrirt, der Alkohol von dem Filtrat abdeſtillirt, der völlig trockene und gepulverte Rückſtand mit abſolutem Äther ſo lange digerirt, als ſich dieſer noch gelb färbt und der Äther vom klaren Auszug in gelindeſter Wärme abdeſtillirt. Iſt das Rhabarberin noch mit etwas Gerbſtoff verbunden, ſo muß man ſeine geiſtige Auflöſung mit etwas Leimauflöſung ſo lange verſetzen, als die von dem entſtehenden Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit vom Eiſenchlorid noch ſchwarz gefärbt wird, dann den aufs neue filtrirten Auszug zur Trockne verdampfen, den Rückſtand gut mit Waſſer auswaſchen und ihn trocken wieder mit abſolutem Alkohol, wie vorher, behandeln, worauf der Rückſtand, mit Äther befeuchtet, auf weißem Fließpapier getrocknet wird. Das Rhabarberin verhält ſich in ſeiner Löſung als eine ſchwache Säure, iſt zwar, friſch und trocken, geruchlos und geſchmacklos, nimmt aber, an der Luft *liegend*, einen angenehmen aromatiſchen Rhabarbergeruch und widerlich ſchwach bitterlichen Geſchmack an. Es erſcheint entweder in hochorangegelben verworrenen Körnchen oder ſtellt ein zartes, ſehr lockeres, körnig kryſtalliniſches, ſchön orangegelbes Pulver dar, verflüchtigt ſich bei vorſichtiger Erhitzung unzerſetzt; zum Theil erleidet es aber doch eine Veränderung und verwandelt ſich ſchmelzend in eine ölartige, nach Rhabarber riechende Flüſſigkeit. In kaltem Waſſer iſt es ſehr wenig, in kochendem leichter löslich, und die Löſung läßt beim Erkalten einen Theil Rhabarberin ſchnell als extractartige Maſſe fallen. In Alkohol und Äther iſt es ebenfalls ſchwer löslich; alle dieſe Löſungen ſchmecken widerlich bitter und reagiren ſchwach ſauer, die wäſſerige riecht ſtark rhabarberartig. Von concentrirten Säuren erleidet es keine Veränderung, wird aber von alkaliſchen Flüſſigkeiten mit prächtiger, geſättigt violettrother Farbe aufgelöſt. Seine Auflöſung in Alkohol wird von Eiſenchlorid ohne Fällung braun gefärbt, von Zinnſolution aber blaßgelb und von Bleizuckerlöſung nach einiger Zeit morgenroth gefällt. Das Rhabarberin macht mit dem Gerbſtoff den Hauptbeſtandtheil des Rhabarberextracts aus. — Das Rumicin aus der Wurzel von Rumex Patientia u. a. Rumerarten kommt mit dem Rhabarberin in allen chemiſchen Verhältniſſen überein; nur hat es einen eigenthümlichen Rumexgeſchmack und eine eigenthümliche Wirkung auf den thieriſchen Organismus.

Extractum Rubiae tinctor. Ein aus der Färberröthe, Krapp, (Rad. rub. tinctor.) bereitetes, wäſſeriges Extract enthält außer 2 verſchiedenen Farbſtoffen, vorzüglich viel Gummi (Satzmehl) und Zucker. Wird die zerſtoßene Wurzel mit Waſſer angerührt und der Flüſſigkeit etwas Hefe zugeſetzt, ſo tritt in dem Gemenge bald eine lebhafte Gährung ein, die ſchleimige Beſchaffenheit deſſelben verſchwindet, und es erzeugt ſich eine bedeutende Menge Alkohol. Die beiden Farbſtoffe der Färberröthe werden mit dem Namen Krapproth und Krapproſa bezeichnet. Man erhält das Krapproth, indem gepulverter Krapp, mit Waſſer zu einem dünnen Brei angerührt, mit

$\frac{1}{10}$ ſeines Gewichts Schwefelſäure vermiſcht und Alles ſo lange erhitzt wird, bis das Gummi gänzlich in Zucker verwandelt iſt, der ſich nun ſehr leicht mit kaltem Waſſer auswaſchen läßt. Der ausgewaſchene Krapp wird durch 2malige Behandlung mit kohlenſaurer Natrumlöſung in der Wärme erſchöpft, mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, und ſämmtliche erhaltenen rothen Auszüge werden nun mit einer Säure geſättigt, wodurch ein kaſtanienbrauner Niederſchlag ſich ausſcheidet und zu Boden fällt. Wird derſelbe nach vorherigem Auswaſchen in Alkohol aufgelöſt, und der letztere vom Filtrat abgezogen, ſo bleibt der reine Farbſtoff als eine braunrothe Maſſe zurück. Dieſer rothe Farbſtoff ſchließt ſich ſeinem chemiſchen Verhalten nach an die Harze an, erſcheint mit glänzendem Bruch, iſt luftbeſtändig, faſt unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Waſſer, ebenſo in Alkohol und noch leichter in Äther, aus letzterer Löſung in zarten Nadeln kryſtalliſirend, wird von wäſſerigen, reinen Alkalien mit rother, von kohlenſauren mit orangerother Farbe aufgenommen, und alaunte Zeuge färben ſich in der Löſung deſſelben ſehr dauerhaft ziegelroth. In mit Zinnoxydul gemengtem, wäſſerigem Kali löſt er ſich reichlich, die Löſung färbt die Zeuge ſchmutzig roth, welche Farbe jedoch durch Einwirkung der Ätzalkalien reiner erſcheint. Concentrirte Schwefelſäure löſt ihn ohne Zerſetzung auf. — Den zweiten Farbſtoff des Krapps, das Krapproſa, erhält man, wenn man den mit kohlenſaurem Natrum erſchöpften oder auch nur mit Waſſer ausgelaugten Krapp wiederholt mit einer kochendheißen, ſchwachen Alaunauflöſung extrahirt, die ſchön kirſchrothe Flüſſigkeit filtrirt, mit Schwefelſäure oder Salzſäure in geringem Überſchuß verſetzt, den niedergefallenen, ſchön orangerothen Lack in Alkohol auflöſt und den Alkohol vom Filtrat abzieht. Dieſer roſarothe Farbſtoff, der ſich vorzüglich von dem erſtern durch ſeine Auflöslichkeit in Alaunauflöſung unterſcheidet, welcher im Gegentheil mit den Thonerdeſalzen unlösliche Verbindungen eingeht, erſcheint als eine braungelbe Maſſe mit harzigem Bruch, dem Gummi-Guttae ähnlich, gibt aber ein ſchön roſenrothes Pulver. Er iſt in Waſſer ſehr wenig, leichter in Alkohol zu einer ſchön kirſchrothen, durch Kali nach einiger Zeit violet fällbaren Flüſſigkeit, noch leichter in Äther zu einer intenſiv rothen Flüſſigkeit löslich. Aus beiden Löſungen kryſtalliſirt daſſelbe beim freiwilligen Verdunſten in langen Nadeln. Wäſſerige Alkalien löſen das Krapproſa mit ſchön violeter, durch Säuren gelbroth werdender Farbe leicht auf, die Auflöſung zieht an der Luft Kohlenſäure an und läßt das Krapproſa fallen. In mit Zinnoxydul verſetzter Kalilöſung löſt es ſich zu einer ausnehmend glänzenden, rothen Flüſſigkeit, in welcher ſich Zeuge ſchön roſenroth färben. — Wenn man gepulverten Krapp mit kaltem Waſſer auslaugt und ihn nachher mit 5—6 Th. Waſſer und $\frac{1}{2}$ Theil Alaun wiederholt extrahirt, ſo lange ſich die Flüſſigkeit noch färbt, dann die rothe Flüſſigkeit filtrirt und ſodann mit kohlenſ. Kali oder kohlenſ. Natrum fällt, ſo ſcheidet ſich ein rother Niederſchlag ab, welcher den bekannten Krapplack, eine Verbindung des Krapproſa mit Thonerde, darſtellt. Rührt man denſelben, nachdem er ausgewaſchen und an der Luft getrocknet worden iſt, mit etwas verdünnter Schwefelſäure zu einem

dicken Brei an, kocht dieſen nachher mit abſolutem Alkohol aus, wo der größte Theil des gebildeten Alaunerdeſalzes ungelöſt bleibt, verdunſtet den Alkohol, zieht mit Waſſer aus dem zurückbleibenden Farbſtoff Schwefelſäure und ſchwefelſaure Thonerde aus, und löſt den erſteren in Alkohol auf, wobei ein braunes Pulver ungelöſt bleibt, ſo liefert die jetzt erhaltene, alkoholiſche Auflöſung das reine Krapproſa in Geſtalt eines rothgelben Pulvers. Auf dieſe Weiſe kann daſſelbe auch aus gewöhnlichem Krapplack bereitet werden. Sowohl Krapproth, als Krapproſa liefern in der Hitze außer andern Zerſetzungsprodukten rothgelbe, mehr oder weniger ins Rothe ſich neigende Nadeln, die von Robiquet und Collin Alizarin genannt und von ihnen als das wahre reine Krapproth angeſehen wurden. Um das Alizarin völlig rein darzuſtellen, behandelt Robiquet (Journ. d. Ph. Aout. 1835) das aus zuvor gewaſchenem Krapp dargeſtellte alkoholiſche Extract zu wiederholtenmalen mit kleinen Quantitäten Äthers, und entzieht ihm dadurch, freilich auch mit Verluſt von Farbſtoff, eine große Menge eines öligen Productes. Der Rückſtand wird getrocknet, und 2 bis 3 Grammen davon in einem Platintiegel von ungefähr 100 Grammen Inhalts auf freiem, jedoch ſehr gelindem Feuer der Sublimation unterworfen. Nach dem Erkalten des Tiegels findet ſich der obere Theil deſſelben mit ſchönen und langen rothen, durchſichtigen Prismen bedeckt; war aber die Temperatur nicht hoch genug, ſo entſteht ſtatt dieſer ſchönen Nadeln nur ein flockiger, hellgelber Anflug. Man nimmt denſelben mit Vorſicht heraus, damit er nicht mit Kohlentheilchen, auf welchen die Kryſtalle zum Theil ruhen, verunreinigt werde, wäſcht ihn noch mit ein wenig Äther ab und drückt ihn zwiſchen Joſephspapier, um ihm alles noch etwa anhängende Fett zu entziehen. Das Alizarin iſt in kaltem Waſſer nur bei Gegenwart von Schleim, Zucker oder Extractivſtoff, im heißem gleichfalls höchſt wenig zur roſafarbenen Flüſſigkeit löslich. Die erkaltete Flüſſigkeit läßt das Alizarin wieder fallen. Alkohol löſt es ebenfalls ſchwer auf, ſo auch Äther; erſtere Löſung iſt von roſenrother Farbe und gibt, mit Waſſer vermiſcht, eine röthlich violete Tinctur, die Papier Lilafarbe ertheilt. Blaue Pflanzenſäfte werden von den Alizarinlöſungen geröthet. Mit den wäſſerigen Ätzalkalien verbindet es ſich zu violet gefärbten Flüſſigkeiten, ebenſo auch mit den kohlenſauren Alkalien, ohne daß die Kohlenſäure ausgetrieben wird. Dieſe Auflöſungen färben alaunte Zeuge, aber nicht dauerhaft, roſenroth. Das Alizarin beſteht nach Robiquet aus 37 At. Kohlenſtoff, 21 At. Waſſerſtoff, 10 At. Sauerſtoff.

Extractum Sabinae. Man digerire friſch getrocknete und pulveriſirte Sabinablätter mit der erforderlichen Menge Alkohol vier und zwanzig Stunden lang und deſtillire von dem Auszug den Alkohol, der wieder zu ähnlichem Gebrauch zu benutzen iſt, ab. Die rückſtändige Flüſſigkeit wird dann in einer Porcellanſchale zur Extractconſiſtenz abgedampft und das erhaltene Extract, welches alle wirkſamen Beſtandtheile der Sabina enthält, in wohlverſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt. Die vorwaltenden Beſtandtheile

der Sabina ſind: Ätheriſches Öl (ſ. Ol. Sabinae), eiſengrünender Gerbſtoff und Harz.

Extractum Salicis. Das Weidenrindenextract bereitet man durch 2maliges Auskochen der Weidenrinde mit Waſſer und Abdampfen der hinlänglich geklärten Flüſſigkeit zur gewöhnlichen Extractdicke. Das Extract hat eine hellbraune Farbe, iſt ſehr zähe, fädenziehend, von eigenthümlichem, dem friſchen Urin faſt ähnlichem Geruch, anfangs bitterm, dann zuſammenziehendem Geſchmack und löſt ſich im Waſſer mit brauner Farbe auf. Der Hauptbeſtandtheil deſſelben iſt ein beſonderer bitterer Extractivſtoff und Gerbſtoff.

Den Bitterſtoff der Weidenrinde, Salicin genannt, hat Buchner zuerſt auf die Weiſe dargeſtellt, daß er aus dem wäſſerigen Auszug der Rinde durch Bleizucker den Gerbſtoff fällte, die vom Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoffgas, Eiweiß und Kohle reinigte und die klare, faſt farbloſe, ſehr bittere Auflöſung zur Trockne abdampfte. Das erhaltene Salicin war von harzartigem Glanze mit nadelförmigen Kryſtallen vermengt, von intenſiv bitterm Geſchmack und in Alkohol, Waſſer, Äther auflöslich. Leroux ſtellte ein Jahr ſpäter, als Buchner (ſich aber doch die Entdeckung zueignend) das Salicin auf folgende Weiſe dar: 4 Pf. trockne, zerſtoßene Weidenrinde wurden mit 15 Pfund Waſſer, dem 4 Unzen kohlenſaures Kali zugeſetzt waren, gekocht; der filtrirten Flüſſigkeit wurden 2 Pf. Bleieſſig zugeſetzt, filtrirt, das meiſte Bleioxyd durch Schwefelſäure und der Reſt deſſelben durch Schwefelwaſſerſtoff niedergeſchlagen. Die frei gewordene Eſſigſäure wurde durch kohlenſ. Kalkerde geſättigt, die Auflöſung filtrirt, abgedampft, mit verdünnter Schwefelſäure geſättigt, mit Knochenkohle gekocht, kochendheiß filtrirt und zum Kryſtalliſiren hingeſtellt, worauf das Salicin kryſtalliſirte. Nees v. Eſenbeck befolgt ein von Buchner (Rep. 34. S. 115) angegebenes Verfahren, indem er mit Kalkmilch aus der concentrirten Abkochung der Rinde von Salix alba oder Salix vitellina den Gerbſtoff niederſchlägt, verdunſtet dann das colirte Decoct bis zur ſtarken Syrupsconſiſtenz, ſcheidet durch Alkohol das braune, geſchmackloſe Gummi der Rinde ab, verdunſtet die hell abgegoſſene Flüſſigkeit bis zum Kryſtalliſationspunkt und wäſcht das in kleinen Kryſtallen von weißer Farbe erhaltene Salicin mit kaltem Waſſer ab. Erdmann macerirt 16 Unzen getrocknete und zerſchnittene Rinde 24 Stunden lang mit friſcher Kalkmilch, aus 2 Unzen Kalk und 4 Maas Waſſer bereitet, kocht das Gemenge ½ Stunde, gießt die Flüſſigkeit ab, wiederholt daſſelbe Verfahren mit einer gleich großen, friſchen Quantität Kalkwaſſer noch 1—2mal, verdampft die zuſammengegoſſenen, durch Abſetzen klar gewordenen Abkochungen bei gelindem Feuer ſo weit, daß etwa 1 Maas Flüſſigkeit bleibt, ſetzt dann 6—8 Unzen präparirte Knochenkohle zu und bringt jetzt das Ganze unter öfterm Umrühren im Waſſerbade bis zur völligen Trockne. Die hierauf noch im Trockenofen völlig ausgetrocknete, harte und feſtgewordene ſchwarze Maſſe wird pulveriſirt, mit Alkohol von 82 PC. in der gewöhnlichen Digeſtionswärme erſchöpft, und von den filtrirten Tinc-

turen nach Zuſatz von deſtill. Waſſer (½ Maas auf 4 Maas Tinctur) der Alkohol abdeſtillirt. Aus dem gehörig concentrirten Rückſtand ſondert ſich dann das Salicin in ſchwach gelb gefärbten Kryſtallen ab, die man durch Auflöſen in Waſſer und erneuerte Behandlung mit Thierkohle ganz rein und ungefärbt erhalten kann. Als Mutterlauge bleibt eine extractartige gelblichbraune, in Waſſer und Alkohol lösliche, aromatiſch riechende, in hohem Grade eigenthümlich weidenartig bitter ſchmeckende Maſſe zurück, die, analog dem Chinoidin, bei ſtärkerer Doſis dieſelbe mediziniſche Wirkſamkeit, als das reine Salicin beſitzt. Duflos verſetzte die mit 6 Pf. Rinde veranſtalteten Abkochungen, nachdem ſie bis zum 3fachen Gewichte der angewandten Rinde abgedampft worden, noch heiß mit 3 Pf. fein geſchlämmten Bleioxyds, digerirte das Ganze unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang in gelinder Wärme, colirte und filtrirte alsdann die Flüſſigkeit ab und dampfte ſie bis zur Syrupsdicke ein. Die hiedurch entſtehende kryſtalliniſche Maſſe wird durch Abfließenlaſſen der Mutterlauge und wiederholtes Kryſtalliſiren entfärbt und gereinigt. Das Salicin kryſtalliſirt in locker zuſammenhängenden, durchſichtigen, ſeideglänzenden, ſehr zarten Blättchen oder Nadeln; iſt luftbeſtändig, geruchlos oder doch nur ſchwach weidenartig riechend, von ſtark bitterem, weidenartigem Geſchmack; bei etwas über 100° zu einer farbloſen Flüſſigkeit ſchmelzend, die beim Erſtarren zu einer ſtrahligen Maſſe wird, in ſtärkerer Hitze aber gelb und harzartig erſcheint, dann unter Verbreitung brenzlich aromatiſcher Dämpfe und Zurücklaſſung einer ſchwammigen Kohle ſich zerſetzt, an der Luft erhitzt, ſich entzündet und mit heller Flamme vollſtändig verbrennt. Das Salicin iſt in 56 Th. kaltem und in jeder Menge heißem Waſſer und in Alkohol leicht löslich; in Äther und ätheriſchen Ölen bleibt es ungelöſt. Beim Erhitzen mit Salpeterſäure, in welcher es ſich ſchnell auflöſt, wird es in viel Kohlenſtickſtoffſäure und wenig Sauerkleeſäure umgewandelt. Durch Kochen mit Salzſ. und verdünnter Schwefelſäure wird es in eine Art weißes, geſchmackloſes Harz verwandelt. In concentrirter Schwefelſäure löſt es ſich mit blutrother Farbe auf, wird aber zugleich in einen eigenthümlichen Stoff, von Braconnot Rutulin genannt, verwandelt, welcher gelblich, braunroth oder ſchwarzbraun, zerreiblich, geſchmacklos, in Waſſer, Alkohol, Säuren und Alkalien unlöslich iſt und nur von ſtarken Mineralſäuren blutroth, von Alkalien dunkelviolet gefärbt wird. Das Salicin beſitzt keine alkaliſche Reaction, iſt auch durchaus nicht fähig, Säuren zu neutraliſiren. Seine wäſſerige Auflöſung wird weder durch Alkalien, noch durch Metallſalze, noch durch Gerbſtoff verändert oder präcipitirt. Es beſteht aus 4 Kohlenſtoff, 5 Waſſerſtoff, 2 Sauerſtoff. Das Salicin iſt vorzüglich in **Salix Helix, S. amygdalina, S. vitellina, S. rubra,** und in einigen Pappelarten, wie in **Populus alba, P. tremula** u. a. enthalten. Zur Erkennung des Salicins kann man die Reaction der Schwefelſ. auf daſſelbe anwenden. Dieſe bringt mit demſelben, wie ſchon erwähnt wurde, eine rothe Farbe hervor, daher Weidenrinden, wenn ſie Salicin enthalten, beim Betupfen ihrer inneren Seite mit rectificirtem Vitriolöl ſchön roth werden. Marquart (Rep.

u. R. 1. B. S. 378) prüfte eine Menge Weidenarten im botaniſchen Garten zu Bonn, indem er die entblößte friſche Rinde mit einem Tropfen concentr. Schwefelſäure benetzte, und konnte ſelbſt auf die relative Menge des Salicin-Gehalts nach der mehr oder minder intenſiv orangerothen Färbung ſchließen. Einige Rinden wurden purpurroth durch Schwefelſäure gefärbt, andere nicht verändert. Morphium und Narkotin bringen mit Vitriolöl ebenfalls eine Röthung hervor, welche bleibt, wenn Waſſer hinzugeſetzt wird, dagegen die Röthung beim Salicin in der Flüſſigkeit verſchwindet, indem Rutilin niederfällt.

Braconnot fand in der Rinde und den Blättern von Populus tremula neben dem Salicin noch eine andere Subſtanz, die er Populin benannte. Man erhält daſſelbe, wenn man die Mutterlauge des aus Pappelrinde oder Blättern ausgeſchiedenen Salicins mit kohlenſ. Kali fällt, wo es als ein weißes Pulver erſcheint, welches durch Auflöſen in heißem Waſſer und Erkalten der Löſung in weißen zarten Nadeln kryſtalliſirt. Das Populin hat einen ſüßen Lakritzgeſchmack, erfordert zur Auflöſung 2000 Th. kaltes Waſſer, von kochendem aber nur 70 Theile, löſt ſich leicht in Alkohol und verhält ſich übrigens gegen Reagentien ganz indifferent. Beim Erhitzen ſchmilzt das Populin zu einem farbloſen Liquidum; ſpäter entzündet es ſich und verbrennt mit Flamme und einem eigenen aromatiſchen Geruch. Bei der trockenen Deſtillation gibt es ein Öl, welches geſteht und kryſtalliſirt und aus einem Öl von Perſicogeruch und aus Kryſtallen von Benzoeſäure beſteht. Neuere Verſuche über Bereitung des Populins und Salicins hat Herberger (Repert. n. R. 5. B. S. 214) bekannt gemacht.

Extractum sem. santonic. aether. Man bereitet dieſes Extract ganz nach der für das Extr. filicis aeth. vorhandenen Vorſchrift, nur daß man das zweitemal mit Alkohol von 0,835 ſp. G. extrahirt.

Extract. Santon. Der bittere Extractivſtoff des Wurmſamens, Santonin genannt, macht in Verbindung mit einem ätheriſchen Öl den wirkſamen Beſtandtheil des Wurmſamens aus und iſt in Verbindung mit den übrigen ausziehbaren Theilen deſſelben in Waſſer leicht auflöslich. Das Santonin wird am vortheilhafteſten erhalten, wenn man nach Hermann Trommsdorff (Annal. d. Phar. XI. H. 2. p. 190) ein Gemenge von 4 Th. gröblich zerſtoßenem levantiſchem Wurmſamen und 1½ Th. trocknen Ätzkalk 3mal, jedesmal mit 16—20 Th. Alkohol von 0,93—0,94 digerirt, den vereinigten weingelben Auszug bis auf 12—16 Theile abdeſtillirt, den erkalteten Rückſtand filtrirt, auf die Hälfte einengt, mit Eſſigſäure zum deutlichen Vorwalten verſetzt, einige Minuten kocht und erkalten läßt. Das Santonin ſcheidet ſich in großen Kryſtallen an den Wänden und dem Boden des Gefäßes aus, noch verunreinigt durch ein braunes Harz, welches, ebenfalls an Kalk gebunden, den Santoninkalk begleitet. Die von den Kryſtallen abgegoſſene

Flüſſigkeit raucht man zur Syrupsdicke ab und fällt daraus durch Verdünnung mit kaltem Waſſer einen flockigen, mit Santoninkryſtallen untermengten Niederſchlag. Dieſer wird ſammt dem übrigen unreinen Santonin mit kaltem Alkohol ſo lange ausgewaſchen, bis dieſer faſt farblos abfließt, worauf man den Rückſtand in 8—10 Theilen ſiedenden Alkohols von 80 PC. aufnimmt, mit reiner Thierkohle verſetzt, noch heiß filtrirt und das Filtrat langſam erkalten läßt. Aus der von den Kryſtallen abgegoſſenen Mutterlauge, die viel Harz und noch etwas Santonin enthält, wird letzteres durch Verdampfen derſelben, Auflöſen des Rückſtandes in Ätzkalilauge, Überſetzen der mit Waſſer verdünnten Flüſſigkeit mit Eſſigſäure, Entfernen des erſten Harzniederſchlags durch Abfiltriren, Einkochen der Flüſſigkeit und Erkaltenlaſſen derſelben in Kryſtallen gewonnen. Das Santonin erſcheint nach der Verſchiedenheit des Löſungmittels und ſeiner Entfernung entweder in perlmutterglänzenden Blättchen oder plattgedrückten 6ſeitigen mit 2 Flächen zugeſchärften Säulen oder Tafeln oder federartig oder büſchelförmig gehäuften Prismen von 1,247 ſ. G., iſt farb-, geruch- und faſt geſchmacklos, nur bei längerem Kauen ſchwach bitter ſchmeckend, in weingeiſtiger Löſung aber von höchſt bitterem Geſchmack und bleibt an der Luft im Dunkeln unverändert. Am Lichte wird es vom unzerlegten, vom blauen und violeten Strahl gelb gefärbt; das bloße Tageslicht wirkt eben ſo, nur langſamer; es bekommt Riſſe und verändert ſeine Reactionen. Bei + 135 ſchmilzt es zu einer farbloſen, beim Erkalten erſtarrenden Flüſſigkeit und verliert dabei nichts mehr am Gewicht. Bei vorſichtig geſteigerter Hitze verflüchtigt es ſich unverändert in ſchweren, weißen, den Schlund ſtark reizenden Dämpfen in weißen Nadeln, wird aber dabei leicht zerſetzt und verbrennt an der Luft mit ſtark rußender Flamme. Bei ſeiner Zerſetzung in einer engen Glasröhre verdichten ſich die entweichenden Dämpfe zu einer gelben Rinde, welche durch Alkalien intenſiv carminroth gefärbt wird. In kaltem Waſſer iſt das Santonin ſchwerlöslich; 1 Th. erfordert davon 4—5000 Theile, von kochendem aber nur 250 Th., viel leichter iſt es in Alkohol, Äther, in ätheriſchen und fetten Ölen löslich. Das durch das Licht gegelbte Santonin löſt ſich in Löſungsmitteln mit gelber Farbe; die alkoholiſche Löſung entfärbt ſich aber bald und gibt wieder unverändertes Santonin in Kryſtallen. Salpeterſäure zerſetzt es beim anhaltenden Erhitzen und bildet Sauerkleeſäure; die meiſten übrigen Säuren nehmen es unverändert auf. Mit den Alkalien verbindet ſich das Santonin unmittelbar in der Wärme zu in Waſſer leicht löslichen Verbindungen; aus dem Santonin-Kali werden durch Metalloxyde und ihre Salze die leicht zerſetzbaren Santonin-Metalloxyde erhalten. Wenn man, um die Verbindung des in W. ſchwer löslichen Santonins mit dem Kali zu erleichtern, etwas Alkohol zuſetzt, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit lebhaft carminroth; auf Zuſatz einer Säure wird aber aus dieſer Auflöſung das Santonin wieder in farbloſen Kryſtallen ausgefällt. Es laſſen ſich daher 3 iſomeriſche Modificationen des Santonins annehmen. Liebig iſt geneigt, das Santonin ſeinem Verhalten nach für eine fettige Säure zu er-

klären. Es beſteht aus 5 Kohlenſtoff, 6 Waſſerſtoff, 1 Sauerſtoff. Die freie Säure, welche ſich im Wurmſamen findet, iſt Eſſigſäure.

Extractum Saponariae. Dieſes Extract wird aus der Wurzel von Saponaria officinalis durch mehrmaliges Auskochen mit Waſſer bereitet. Es iſt an einem ſehr trocknen Ort und in einem wohl verſchloſſenen Gefäße aufzubewahren, da es ſehr leicht Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Seine Farbe iſt rothbraun, ſein Geſchmack anfangs ſüßlich, dann unangenehm kratzend; in Waſſer löſt es ſich mit ſtarkem Schäumen auf. — Hermbſtädt unterſchied zuerſt das eigenthümliche extractive Prinzip der Saponaria als Seifenſtoff und nahm ihn in allen denjenigen Pflanzentheilen an, die mit Waſſer eine wie Seife ſchäumende Abkochung gaben. Buchholz ſtellte ihn aber zuerſt aus dem wäſſerigen Extract der Seifenwurzel in ziemlich reinem Zuſtande dar, indem er daſſelbe mit Alkohol behandelte, den geiſtigen Auszug verdampfte, den Rückſtand in Waſſer auflöſte, die Auflöſung filtrirte, mit Bleizucker fällte, aufs neue filtrirte, aus dem Filtrat das überſchüſſige Bleiſalz mit Schwefelwaſſerſtoffgas entfernte und die von dem Schwefelblei abgeſchiedene Flüſſigkeit verdunſtete. Der ſo erhaltene Seifenſtoff (Saponin) iſt eine braune, feſte, ſpröde Maſſe von anfangs ſüßlichem, dann ſehr ſcharfem, kratzendem Geſchmack, die weder ſauer noch baſiſch reagirt, in Waſſer leicht löslich iſt und eine durch Schütteln ſehr ſtark ſchäumende Löſung gibt. Der Seifenſtoff löſt ſich auch in wäſſerigem Alkohol, kaum aber in abſolutem Alkohol; die heiße, alkoholiſche Löſung ſetzt beim Erkalten den Seifenſtoff größtentheils ab. In Äther iſt er unlöslich. Gegen ſehr verdünnte Säuren und Alkalien verhält er ſich ganz indifferent. Concentrirte Salpeterſ. verwandelt ihn in ein gelbes Harz und zuletzt in Sauerkleeſäure. — Aus der ſogenannten egyptiſchen Seifenwurzel von Gypsophylla Strunthium wird durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem gewöhnlichem Alkohol, Filtriren des heißen Auszugs und Erkaltenlaſſen ſich ausſcheidendes Saponin erhalten, das man durch nochmaliges Auflöſen in kochendem Alkohol und Erkaltenlaſſen reinigt. Dieſes Saponin beſitzt eine weiße Farbe, läßt ſich leicht zerreiben, iſt geruchlos, erregt als Pulver heftiges Nießen und verhält ſich übrigens dem aus der Saponaria officinalis dargeſtellten Seifenſtoff analog. Der dem Saponin ähnliche Stoff in der Frucht der Roßkaſtanie geht durch Behandlung mit Salzſäure in ein weißes, ſaures Pulver, Äſculſäure, über. Diejenigen Pflanzen, welche Seifenſtoff in bedeutender Menge enthalten, können gleich der gewöhnlichen Seife zum Reinigen der Wäſche dienen. Trommsdorff hat in der Seifenwurzel noch eine eigenthümliche Art Satzmehl gefunden, die im reinen Zuſtande eine weißgelbe, lockere, nicht kryſtalliniſche Maſſe darſtellt, an der Zunge klebt, geſchmack- und geruchlos iſt, ſich in kaltem Waſſer nicht auflöſt und von heißem 700 Th. erfordert. Dieſer Stoff ſetzt ſich aus dem bis auf ¼ concentrirten Abſud des friſchen Krauts und der Wurzeln als ein ſchmutzig weißer Schlamm ab.

v. Grotthuß (Schweig. Journ. für Ch. u. Phyſ. 13. B. 1815 S. 117) fand bei ſtürmiſchem Wetter an den Ufern des Podbirſenſchen kleinen Landſees in Lithauen einen ſchneeweißen Schaum, der größtentheils aus Seifenſtoff beſtand. Derſelbe hatte ſeinen Urſprung aus der Menge von Pflanzen, die in dieſem See wachſen, und wurde durch die heftige Bewegung der Wellen bei ſtürmiſchem Wetter aus dem vom Waſſer aufgenommenen Pflanzenextract nach und nach, vorzüglich an den Ufern, zu Schaum geſchlagen und häufte ſich daſelbſt in Geſtalt unzählicher kleiner Schaumbläschen an. Durchs Zerplatzen dieſer Schaumbläschen bildete ſich eine nach dem Filtriren klar und gelb erſcheinende Flüſſigkeit, die ſich leicht zu Schaum ſchlagen ließ und ſich in allen Stücken wie eine Auflöſung des Seifenſtoffs in W. verhielt.

Extractum Sarsaparillae. Der eigenthümliche Beſtandtheil der Sarſaparillwurzel, welcher den wirkſamen Stoff des Extracts ausmacht, iſt erſt vor Kurzem durch Poggiale genau erkannt worden, nachdem er früher bald für eine organiſche Salzbaſe, bald für eine Säure gehalten wurde. Thubeuf gab demſelben den Namen Salſeparine und Buchner jun. (B. Repert. n. R. 3. B. S. 1) zeigte, daß er mit dem von Winkler in der China nova entdeckten Chinovabitter (S. oben S. 510) identiſch und gleich dieſem eine Verbindung ſey, aus 8 At. Kohlenſtoff, 15 Waſſerſtoff, 3 Sauerſtoff. Aus der Sarſaparillwurzel wird das Salſeparin auf folgende Weiſe dargeſtellt: Man erſchöpft die Wurzel durch kochenden Alkohol, deſtillirt von den erhaltenen Auszügen den Alkohol bis auf $\frac{1}{3}$ Rückſtand ab, behandelt letztern mit Thierkohle und filtrirt dann die Flüſſigkeit nach 24 Stunden von der Kohle heiß ab. Die Salſeparine ſetzt ſich aus dem Filtrat als Pulver ab, welches man in Alkohol auflöſt und zur Kryſtalliſation hinſtellt. Die alkoholiſchen Mutterlaugen werden abgeraucht, der Rückſtand durch Auflöſen in Waſſer und Filtriren von Fett, Harz und Farbſtoff gereinigt, wieder abgeraucht, in Alkohol gelöſt und ebenfalls der Kryſtalliſation überlaſſen. Das Salſeparin kryſtalliſirt in ſtrahligen, blättrigen Warzen und beſitzt alle die oben (S. 510) beim Chinovabitter angegebenen Eigenſchaften. In der Sarſaparillwurzel findet ſich außer dem Salſeparine noch ein Balſamharz, Gummi, Eiweißſtoff und etwas Stärkmehl.

Extractum Scillae. Das Meerzwiebelextract iſt auf dieſelbe Weiſe, wie das Wermuthextract darzuſtellen, nehmlich durch Ausziehen der friſchen Meerzwiebel mit kochendem Waſſer und Verdunſten der geklärten Flüſſigkeit zur Extractconſiſtenz. Es iſt glänzend, zähe und beſitzt den widerlich bitteren Geſchmack der Meerzwiebel in hohem Grade. Der ausgepreßte Meerzwiebelſaft iſt milchig und ausnehmend bitter, beſitzt eine brennende Schärfe, wird durch Leimlöſung gefällt und ſetzt, bis zum Aufwallen erhitzt, beim nachherigen Erkalten zitronenſauren Kalk ab. Wird der eingedickte Saft mit Alkohol behandelt, ſo bleibt ein weißer Rückſtand aus Gummi beſtehend, und der Al-

kohol enthält eine Verbindung aus Gerbſtoff und dem Bitterſtoff der Meerzwiebel aufgelöſt. Der letztere wird abgeſchieden, wenn man die Auflöſung zur Extractdicke bringt, wieder in Waſſer auflöſt und mit Bleizucker fällt, die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit abfiltrirt, mit Schwefelwaſſerſtoffgas von dem überſchüſſig zugeſetzten Bleizucker reinigt, abermals filtrirt und zur Trockne verdunſtet. Der erhaltene Bitterſtoff (Scillitin) iſt eine farbloſe, zerreibliche Subſtanz von harzigem Bruche, die an der Luft feucht wird. Abſoluter Alkohol, Waſſer und verdünnte Eſſigſäure löſen ihn auf; die Auflöſung hat einen eckelhaft bittern Geſchmack und beſitzt Brechen und Purgiren erregende Kräfte. Da die Auflöſung des Scillitin, mit Hefen verſetzt, in die geiſtige Gährung übergeht, ſo iſt es noch mit einem Antheil Zucker verbunden. Der flüchtige, ſcharfe Stoff der Meerzwiebel iſt noch nicht iſolirt dargeſtellt worden.

Extractum Scordii. Die Pflanze Tenerium Scordium liefert durchs Auskochen mit Waſſer ein gelind bitteres, balſamiſches Extract, das ſich in Waſſer mit trüber, brauner Farbe auflöſt. Die vorwaltenden Beſtandtheile dieſer Pflanze ſind: Ein flüchtiger, wahrſcheinlich öliger Stoff, Gerbſtoff und Bitterſtoff. Das über eine große Menge der Pflanze abdeſtillirte Waſſer zeigt nur Spuren eines flüchtigen Öls, und das anfangs geruchvolle Waſſer bleibt nur kurze Zeit kräftig. Den Bitterſtoff hat Winkler (B. Repert. XXXVIII. S. 352) auf folgende Art dargeſtellt: Die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Löſung mit ½ Waſſer vermiſcht, der Alkohol abdeſtillirt, das abgeſetzte Blattgrün abfiltrirt, die Löſung mit Waſſer verdünnt, mit Bleizucker gefällt, filtrirt, die durchgelaufene Flüſſigkeit zur Fällung des Bleioxyds mit etwas Schwefelſäure verſetzt, die überſchüſſige Säure durch kohlenſauren Kalk weggenommen, darauf die filtrirte Löſung im Waſſerbade zur Trockne verdunſtet und mit alkoholfreiem, warmem Äther behandelt, welcher den bittern Stoff auflöſt und ihn nach dem Verdunſten zurückläßt. Er wird mit kaltem Waſſer gut ausgewaſchen. Er bildet nun eine honiggelbe, faſt durchſichtige Maſſe, die ſich nach völligem Trocknen zu einem weißen Pulver zerreiben läßt. Er iſt nicht kryſtalliſirbar, hat einen angenehm aromatiſchen, ſtark bittern Geſchmack, ſchmilzt in der Wärme zu einem blaßgelben, öligen Liquidum, und zerſetzt ſich bei höherer Temperatur. In kaltem Waſſer iſt er unlöslich, kochendes Waſſer bekommt davon einen ſtark bittern Geſchmack; kalter Alkohol von 82 PC. löſt ihn leicht auf; kalter Äther weniger leicht, als Alkohol. Von ſehr verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöſt. Scheidewaſſer löſt ihn leicht auf, und Vitriolöl färbt ihn rothbraun. Ätzlauge löſt ihn mit gelber Farbe, die bald in Braun übergeht.

Extractum Secal. cornut. Durch Ausziehen des Mutterkorns mit Waſſer bereitet. Die wirkſamen Theile des Mutterkorns laſſen ſich weder durch Auskochen oder Infundiren deſſelben mit Waſſer vollſtändig ausziehen, noch haben die Bereitungen mit Alkohol die Wirkung des friſchen Pulvers erſetzen können.

Die Auszüge mit kaltem Waſſer mittelſt ſtundenlangen Schüttelns ſchienen am beſten unter den Auflöſungen zu wirken. Wigger, (deſſen gekrönte Preisſchrift Göttingen und Schw. Journ. LXIV. S. 158) ſchreibt die wohlthätigen Wirkungen des Mutterkorns dem Osmazom zu, welches zugleich noch den eigenthümlichen Zucker enthält und von ihm unter dem Namen Osmazomum Spermodiae in den Arzneiſchatz eingeführt worden iſt. Die ſchädlichen Wirkungen des Mutterkorns legt er aber einem andern, von ihm Ergotin genannten Stoff bei. Erſteres, das Osmazom, welches 9 PC. des bei 40° R. getrockneten Mutterkorns beträgt, wovon 1,5 auf den Zucker zu nehmen ſind, wird durch wiederholtes Auskochen zerſtoßenen Mutterkorns mit Alkohol von 80—90 PC., Abdeſtilliren der erhaltenen Tinkturen zur Extractdicke, Behandeln des Extracts mit deſt. Waſſer und Verdampfen der wäſſerigen Löſung zur weichen Extractdicke dargeſtellt. Es beſitzt einen eigenthümlich faden bitterlichen aromatiſchen Geſchmack, einen ebenfalls eigenthümlichen, dem des thieriſchen Osmazoms nicht unähnlichen Geruch und kann nicht vollkommen ausgetrocknet werden, indem bei längere Zeit fortgeſetztem Abdampfen eine ſich durch eine rothbraune Farbe bemerklich machende Zerſetzung ſich einzuſtellen ſcheint. Nach mehreren Monaten ſcheiden ſich daraus allmählich Zuckerkryſtalle aus. Dem Feuer ausgeſetzt, ſchäumt es auf, entzündet ſich und verbrennt unter Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Brod und mit Rücklaſſung einer leicht und ohne Rückſtand verbrennenden Kohle. Es löſt ſich ſehr leicht im Waſſer und Alkohol auf, dem Äether ertheilt es aber nur bei Digeſtion damit eine röthlichgelbe Farbe, ohne daß ſich etwas Bedeutendes auflöſt.

Das Ergotin, 1,2 PC. des bei 40° R. getrockneten Mutterkorns betragend, wird durch Erſchöpfung des zuvor mit kaltem Äether extrahirten Mutterkorns mit ſiedendem Alkohol, Verdampfen des alkoholiſchen Auszugs und Behandeln des rückbleibenden Extracts mit deſt. Waſſer, wo das Ergotin ungelöſt zurückbleibt, erhalten. Es iſt ein braunrothes, ſcharf und bitterlich ſchmeckendes, giftig wirkendes, langſam tödtendes, zwiſchen den Fingern äußerſt fein anzufühlendes und beim Erwärmem widerlich aromatiſch riechendes Pulver, das weder ſauer noch alkaliſch reagirt, unſchmelzbar iſt und in der Hitze an der Luft mit einem eigenen Geruch verbrennt. Im Waſſer und Äther iſt es unlöslich, im Alkohol löſt es ſich aber mit rothbrauner Farbe auf, die Auflöſung, ſich durch Zuſatz von Waſſer leicht trübend, wird durch Chlorwaſſer völlig entfärbt und weißlich getrübt. In concentrirter Eſſigſäure und Ätzlauge löſt es ſich ſehr leicht auf und die concent. Mineralſäuren nehmen es mit verſchiedenen Farben und Veränderungen ebenfalls auf.

Das Mutterkorn enthält ferner eine bedeutende Menge (35 PC.) eines fetten, dem Ricinusöl ähnliches Öl, das ſich durch ſeine große Löslichkeit in Äther auszeichnet, dann auch ſehr viel (46 PC.) ſchwammartige Subſtanz (Fungin) nebſt andern Stoffen mehr. Ob aber dem Ergotin wegen ſeiner Unlöslichkeit im W. die heilſame Wirkung oder jeder Antheil an derſelben abzuſprechen ſey, iſt wohl nicht anzunehmen, indem erſtens die Analogie uns die

heroiſche Arzneikraft und die giftige Wirkung eines Körpers in einem und demſelben Princip aufzuſuchen anleitet, zweitens durch den Gang der Analyſe ein Stoff zu einem in Waſſer unauflöslichen modifizirt werden kann, der es vorher, in dieſem Grad wenigſtens nicht war. Die wäſſerigen Zubereitungen des Mutterkorns gehen ſehr leicht, ja ſchon nach mehreren Stunden in die faulige Gährung über und ſchon bei einer Temper. von + 8° R., wobei ſich ein eigenthümlicher, mit nichts zu vergleichender Geruch einſtellt. Übrigens enthält das Mutterkorn auch flüchtige Stoffe, die bis jetzt auch durch Wiggers Analyſe nicht erforſcht ſind, der bloß bei Deſtillation des Mutterkorns mit Waſſer ein Deſtillat von eigenthümlich eckelhaftem Geruch und Geſchmack erhielt. Obwohl das Mutterkorn auf einige Thiere giftig wirkt, ſo bezweifelt doch Dr. Müller in Stettin, daß es auf Menſchen nachtheilige Folgen äußere. Allein da ſich, wie erwähnt wurde, in den wäſſerigen Bereitungen des Mutterkorns ſehr ſchnell eine Fäulniß einſtellt, ſo können dadurch, wie überhaupt durch alle verfaulten Nahrungsmittel, bösartige Krankheiten, böſe Fieber und krankhafte Zuſtände des Gehirns hervorgerufen werden. Dem in dem gebackenen Brod befindlichen Mutterkorn ſteht nichts im Wege, in die faulige Gährung überzugehen, und iſt daſſelbe in großer Menge darin enthalten, ſo ſcheint wohl mehr der anhaltende Genuß eines ſchlechten, mit dergleichen fauligen Partikeln des Mutterkorns geſchwängerten Brods die wahre Urſache der dadurch hervorgegangenen Krankheiten zu ſeyn.

Extractum Senegae. Dieſes Extract wird nach der Pr. Pharmacop. durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol und nachherige Behandlung der mit Alkohol erſchöpften Wurzel mit heißem Waſſer dargeſtellt. Es iſt von glänzender, ſchwarzbrauner Farbe und beſitzt den eigenthümlichen Geſchmack der Senegawurzel im höchſten Grade.

Die Senegawurzel enthält zum vorwaltenden Beſtandtheil einen ſüßlich bittern, kratzenden Extractivſtoff und ein ſchmieriges Weichharz, beide mit äpfelſauren Salzen verbunden. Außer dieſen beiden Subſtanzen finden ſich nach Trommsdorff (ſ. d. Journal XXIV. St. 2. S. 22) noch darin eine wachsartige Materie, ein kratzend ſchmeckendes, feſtes Harz, Schleim und pectiſche Säure nebſt äpfelſauren Salzen. Ein ätheriſches Öl wurde zwar nicht erhalten; doch ſcheint die Wurzel eine geringe Menge eines ſolchen zu beſitzen. Der eigenthümliche Extractivſtoff der Senega-Wurzel mit etwas freier Säure, wahrſcheinlich Äpfelſäure verbunden, wird erhalten, wenn man den mit heißem Alkohol bereiteten und durchs Erkalten vom Wachs getrennten Auszug verdampft, den Rückſtand mit Äther erſchöpft und das ungelöſt bleibende mit warmem Waſſer behandelt, welches den Extractivſtoff (Senegin) aufnimmt und nach dem Verdampfen zurückläßt. Er enthält jedoch etwas pflanzenſaures Kali und Kalk, welche Baſen man abſcheiden kann, wenn man ſeine mit etwas Alkohol verſetzte, heiße Auflöſung in Waſſer mit Bleieſſig niederſchlägt, den abfiltrirten Niederſchlag nach dem Auswaſchen noch feucht in Waſſer verbreitet, durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt,

die Flüſſigkeit erwärmt, vom Schwefelblei abfiltrirt und verdunſtet, wo der Extractivſtoff zurückbleibt. Derſelbe iſt eine im feuchten Zuſtande aufgequollene, graulichweiße, im trockenen Zuſtande durchſcheinende, gelbbraune, zerrieben ein gelbliches, der Myrrhe ähnliches Pulver darſtellende Maſſe, von ſehr ſcharfem, reizend kratzendem Geſchmack, beſonders im Schlunde eine eigenthümliche Empfindung erregend, die erhitzt mit Zerſetzung unter Geruch nach verbranntem Weinſtein ſchmilzt und ſäuerliche Dämpfe ausſtößt, die entzündet mit dicker Flamme und Zurücklaſſung einer voluminöſen Kohle verbrennen. Das vorzüglichſte Auflöſungsmittel des Senegins iſt wäſſeriger Alkohol; doch wird es auch, wiewohl ſchwieriger, von Waſſer aufgelöſt; mit den übrigen extractiven Theilen der Wurzel noch verbunden, iſt es in Waſſer leichter löslich. Die wäſſerige, heiße Auflöſung ſchäumt beim Schütteln außerordentlich, wird beim Erkalten trübe, beim Erhitzen wieder hell und bleibt bei Zuſatz von wenig Alkohol auch nach dem Erkalten hell. In Äther und abſolutem Alkohol iſt es unauflöslich; letzterer nimmt nur dann etwas davon auf, wenn noch etwas Feuchtigkeit im Senegin rückſtändig iſt. Die Auflöſung des Senegins röthet Lakmus und gibt mit Eiſenchlorid eine dunkelgrünliche Färbung. Das Senegin ſcheint keinen Stickſtoff zu enthalten. — Das Weichharz der Senega bleibt zurück, wenn das mit Alkohol bereitete Extract mit Äther ausgezogen, der Auszug verdampft, und der Rückſtand mit Waſſer ausgekocht wird. Es beſitzt die Conſiſtenz eines dicken Balſams, trocknet in der Wärme nicht aus, hat einen unangenehmen, ranzigen, fettähnlichen Geruch und unangenehmen, fettigen, nicht ſcharfen oder kratzenden Geſchmack. Von dieſem Weichharz rührt der zuweilen bemerkte, ranzig fettartige Geruch des Senega-Decocts her, indem es mittelſt der übrigen extractiven Theile der Wurzel in kleiner Menge in die Abkochung übergeht. — Das Harz der Senega, welches zurückbleibt, wenn das geiſtige Extract durch Äther und heißes Waſſer erſchöpft worden iſt, iſt gelbbraun, ſpröde, von ſehr kratzendem Geſchmacke (ob von anhängendem Extractivſtoff?), der auch nach wiederholtem Auskochen mit Waſſer nicht verſchwindet, ohne Geruch, löſt ſich leicht in Alkohol, aber ſelbſt im Sieden nicht in Äther, Terpentinöl und fetten Ölen. Die wachsartige Subſtanz, der Schleim, ſo wie die übrigen Beſtandtheile der Senega, bieten nichts Beſonderes dar.

Quevenne (Pharm. Centr. Bl. 1836. S. 725) hat bei einer neuen ſorgfältigen Unterſuchung der Senegawurzel gefunden, daß das wirkſame Princip, von andern Stoffen getrennt, eine im freien Zuſtande in der Wurzel vorhandene eigenthümliche Säure, Polygalaſäure ſey, welche man am vortheilhafteſten durch kaltes oder wenigſtens nicht über 40° erwärmtes Waſſer ausziehe. Der mit Waſſer aus der gröblich gepulverten Senegawurzel erhaltene Auszug wird bis zum Kochen erhitzt, von dem ſich dabei ausſcheidenden körnigen Coagulum abfiltrirt und mit Bleizuckerlöſung gefällt. Die von dem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit verdunſtet man zur Trockne, behandelt den Rückſtand mit Alkohol von 36°, bringt die alkoholiſche Löſung

zur Extractdicke, befreit das erhaltene Extract mittelſt Äther von Farbſtoff, löſt die zurückbleibende Maſſe in Waſſer und fällt die Auflöſung durch Bleieſſig. Der Niederſchlag wird abfiltrirt, gut ausgewaſchen, mit Waſſer angerührt, durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, erwärmt, filtrirt. Die abfiltrirte, meiſt noch durch etwas Schwefelblei gefärbte Flüſſigkeit muß noch einmal erwärmt und filtrirt werden. Man dampft hierauf zur Trockniß ab, behandelt den Rückſtand mit ſiedendem Alkohol von 36° und filtrirt heiß, wo beim Erkalten die reine Polygalaſäure als ein weißer pulveriger Abſatz erhalten wird. Aus der davon abfiltrirten Flüſſigkeit ſcheidet ſich durch längeres Stehenlaſſen noch eine Portion Polygalaſäure aus. Auch das Schwefelblei gibt an kochenden Alkohol noch etwas Säure ab. Iſt das Produkt nicht weiß genug, ſo kann man es wieder im Alkohol löſen und durch Thierkohle entfärben. Man kann übrigens auch durch bloße Anwendung von Waſſer, Alkohol und Äther auf eine freilich koſtſpielige Art am Ende reine Polygalaſäure erhalten, wodurch bewieſen wird, daß dieſelbe im freiwilligen Zuſtande in der Wurzel enthalten iſt. — Die Polygalaſäure iſt weiß, geruchlos, anfangs wenig, ſpäter ſehr ſcharf ſchmeckend und den Schlund zuſammenziehend. Als Pulver reizt ſie die Kehle und wirkt als Niesmittel; an der Luft bleibt ſie unverändert. Nach und nach in der Glasretorte auf 700° erhitzt, färbt ſie ſich kaum äußerlich und gibt nur Tropfen eines ſauren Deſtillats. An der Luft brennt ſie mit rußiger Flamme, eine leichte Kohle hinterlaſſend, welche ohne Rückſtand verbrennt. Sie löſt ſich in kaltem Waſſer langſam, in heißem ſchnell und vollſtändig, ſo wie auch im Alkohol. In Äther, Eſſigſäure, fetten und ätheriſchen Ölen iſt ſie völlig unauflöslich. Alkalien neutraliſiren die wäſſerige Säure, ſie leicht grünlich färbend; Barytwaſſer fällt ſie, im Überſchuß zugeſetzt, weiß. Die ſchwefelſauren Eiſenſalze, das eſſigſaure Kupfer, der Bleizucker fällen die freie Säure nicht, wohl aber die an ein Alkali gebundene; Bleieſſig und ſalpeterſaures Queckſilberoxydul aber fällen die freie Säure weiß. Concentrirte Salpeterſäure löſt die Polygalaſäure mit gelber Farbe auf, verwandelt ſie aber in der Wärme in Sauerkleeſäure und in eine blaßgelbe bittere Subſtanz. Gerbſtoff macht ihre Auflöſung opaliſirend. — Die Salze, die ſie mit den alkaliſchen Baſen darſtellt, ſind unkryſtalliſirbar und nur in Geſtalt dünner, durchſichtiger Häutchen zu erlangen. Ihre Verwandtſchaft iſt aber ſchwächer als die der Kohlenſäure und Schwefelwaſſerſtoffſäure. Mit Baryt bildet ſie, außer dem neutralen Salze auch ein baſiſches. Mit den meiſten Metalloxyden gibt ſie im neutralen Zuſtande unlösliche, in ſauren lösliche Salze.

Das oben erwähnte körnige Coagulum, welches ſich in dem wäſſerigen Auszug der Senegawurzel beim Erhitzen abſcheidet, bildet, von der Flüſſigkeit befreit, eine ſpeckartige, ſcharfe Maſſe, welche beim Calciniren phosphorſaure Kalkerde und phosphorſaures Eiſenoxyd hinterläßt. Alkohol zieht daraus eine gelbliche Subſtanz aus, welche an Äther etwas gelb gefärbtes Öl abgibt und ſich dadurch entfärbt. Was der Alkohol nicht auflöſt, iſt Eiweißſtoff. Der durch Bleizucker aus dem wäſſerigen Auszug gefällte Präcipitat gibt durch

Zerlegung mit Schwefelwaſſerſtoff eine Flüſſigkeit, in welchen Reagentien Gerbſtoff, Salzſäure, Schwefelſäure und Phosphorſäure, ſo wie etwas Farbſtoff erkennen laſſen; der Geſchmack verräth auch ein wenig unreine Polygalaſäure.

Aus der mit Waſſer erſchöpften Senegawurzel nimmt Alkohol eine gelbe, ferner eine rothe geſchmackloſe, dann eine wachsartige und endlich eine harzige, noch mit Polygalaſäure verbundene Subſtanz auf. Letztere wird erhalten, wenn die andern Stoffe ſich in der Kälte und beim gelinden Abdampfen abgeſchieden haben, durch Verdunſten der alkoholiſchen Auflöſung zur Extractdicke. Aus dieſem Extract nimmt Äther ein fettes Öl von Syrupsconſiſtenz (Weichharz) auf, und der unaufgelöſte Rückſtand beſteht faſt nur noch aus unreiner Polygalaſäure, aus dem man letztere, wie oben angegeben, abſcheiden kann. Der auf dieſe Weiſe erſchöpfte Wurzelrückſtand liefert durch Behandlung mit Ätzlauge und Sättigung mit Salzſäure pektiſche Säure. Ein über die Senegawurzel abdeſtillirtes Waſſer riecht ſtark und unangenehm, entfärbt Lakmus mehr, als daß es ihn röthet und wird von Bleieſſig gefällt. Schüttelt man mit Äther, ſo nimmt dieſer eine ſehr kleine Menge einer ſtark ſauer reagirenden, Papier wie Öl durchſichtig machenden Materie auf. Der Farbſtoff der Senega bildet gelblichgrüne, geruchloſe, bei 160° ſchmelzende, an der Luft zu einer voluminöſen Kohle verbrennende, ſtickſtoffhaltige Schuppen, iſt wenig in Waſſer, leicht in Alkohol und Äther löslich. Die Löſungen röthen Lakmus. Dieſer Stoff iſt es, welcher der Senega ihren bittern Geſchmack und den bisher dargeſtellten, wirkſamen Principien der Senega den extractivharzigen Charakter ertheilt. Wahrſcheinlich iſt er ein Gemenge aus Bitterſtoff und Farbſtoff. Das fette Öl der Senega iſt braunroth, dick, ſchmeckt aromatiſch bitter, außerordentlich unangenehm, riecht analog, reagirt ſauer, und gibt mit Ätzlauge nach einigen Minuten Kochen eine in Waſſer völlig lösliche Seife. In dieſem Öl präeriſtirt eine eigene fette, flüchtige Säure, die ſich durch Erhitzen in einem Deſtillationsapparat daraus abſcheiden läßt. — Die Senega wird am beſten in wäſſerigen Auszug verordnet.

Extractum Sennae. Zur Bereitung dieſes Extracts iſt es zweckmäßiger, die Sennesblätter bloß mit kochendem Waſſer auszuziehen, als ſie mit Waſſer auszukochen, den filtrirten Auszug dann ſofort zur Hälfte einzudampfen, das ſich in Flocken ausſcheidende Pflanzeneiweiß durch Filtriren, durch naßgemachte, leinene Tücher abzuſcheiden und das Filtrat bis zur Trockne abzudampfen, welches letztere deshalb nothwendig erſcheint, weil ſonſt der vielen ſchleimigen Theile wegen das Extract leicht verderben würde. Daſſelbe beſitzt eine gelbbraune Farbe, einen eckelhaft bitteren Geſchmack und gibt mit Waſſer eine klare Löſung. — Derjenige Beſtandtheil der Sennesblätter, welchem die abführende Eigenſchaft zukommt, hat den Namen **Kathartin** (Sennaſtoff) erhalten und läßt ſich, wiewohl nicht ganz rein, darſtellen, wenn man den wäſſerigen Auszug der Sennesblätter mit Bleizucker fällt, die vom Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit zur Trockne verdampft und den Rückſtand mit Alkohol erſchöpft, der eine braune, aus Schleim und Farbſtoff beſtehende

Maſſe ungelöſt läßt. Die alkoholiſchen Auszüge werden bis zur Extractdicke verdampft und dann, um das in denſelben befindliche eſſigſaure Kali abzuſcheiden, mit Alkohol, dem etwas Schwefelſäure zugeſetzt iſt, behandelt, wo das neu gebildete, ſchwefelſaure Kali ungelöſt am Boden liegen bleibt. Die überſchüſſig zugeſetzte Schwefelſäure wird aus der Flüſſigkeit durch Barytwaſſer entfernt, filtrirt und zur Abſcheidung des im Überſchuß zugeſetzten Barytwaſſers einige Zeit der Luft ausgeſetzt, damit der Baryt im kohlenſauren Zuſtande abgeſchieden werde. Die aufs neue filtrirte Auflöſung verdampfe man hierauf zur Trockne, wo der Sennaſtoff als eine braungelbe, unkryſtalliſirbare, durchſichtige Maſſe zurückbleiben wird, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Der Sennaſtoff hat im feuchten Zuſtande einen eckelhaft widrigen Geruch, einen bitteren, nauſeoſen Geſchmack, iſt in Waſſer und Alkohol in allen Verhältniſſen auflöslich, in Äther unlöslich, löſt ſich auch nach wiederholtem Abdampfen der wäſſerigen Löſung immer wieder klar auf, und dieſe Löſung trübt ſich nicht, wenn ſie gleich der Luft in einer großen Oberfläche ausgeſetzt wird; nur ſchimmelt ſie am Ende. Die Auflöſung des Sennaſtoffs wird durch Eiſenoxydſalze ſchwarzbraun und durch Gallusauszug und Bleieſſig, nicht aber durch Bleizucker, in gelben Flocken gefällt. Bei der trockenen Deſtillation liefert der Sennaſtoff Kohlenſäure, Eſſigſäure, empyreumatiſches Öl, Kohlenwaſſerſtoffgas und einen kohligen Rückſtand, welcher letzterer, ohne Aſche zu hinterlaſſen, an der Luft verbrennt. Aus der Rinde von **Rhamnus Frangula** wird auf eben dieſe Weiſe eine Brechen und Purgiren erregende Subſtanz abgeſchieden, die dem Sennaſtoff ſehr ähnlich iſt. Auch in **Anagyris foetida, Cytisus alpinus** und **Coronilla varia** haben Peſchier und Jacquemir einen eigenen, bittern, nicht kryſtalliſirenden Stoff gefunden, der nach ihnen vollkommen identiſch iſt mit dem Sennaſtoff und dem in **Cytisus Laburnum** gefundenen Stoff. Da dieſe Stoffe nicht kryſtalliſiren, und im Allgemeinen extractartig und purgirend ſind, ſo möchte es wohl, wie Berzelius (Jahresbericht 11. S. 294) glaubt, gleich ſchwer ſeyn, zu entſcheiden, ob ſie identiſch, oder ob ſie von einander verſchieden ſind. Die Sennesblätter enthalten außer dem Kathartin noch grünes Pflanzenharz, fettes Öl, flüchtiges Öl, Eiweiß, gelben Farbſtoff, Schleim, Äpfelſäure, äpfelſauren und weinſteinſauren Kalk und eſſigſaures Kali.

Extractum Staphisagriae. Ein mit Alkohol aus den Stephanskörnern bereitetes Extract enthält ein eigenthümliches Pflanzenalkaloid (Delphinin), das auf folgende Weiſe rein dargeſtellt werden kann: Samen von **Delphinium Staphisagris**, die grau oder höchſtens bräunlich, nicht ſchwarz ſind, welche letztere nur wenig enthalten, extrahire man 2—3 mal mit Alkohol von 32°, der mit Schwefelſäure ($\frac{1}{32}$) etwas angeſäuert worden, verſetze den Auszug mit überſchüſſigem Kalkhydrat und filtrire die Flüſſigkeit von dem entſtandenen flockigen Niederſchlag hell ab. Der Alkohol wird hierauf bis auf einen geringen Rückſtand abdeſtillirt, letzterer durch Waſchen mit

wenig lauwarmem W. von allem gelblichen Farbſtoff befreit, dann mit Waſſer, das mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, völlig ausgezogen, und die Löſung mit überſchüſſigem Ammoniak gefällt. Mittelſt der verdünnten Schwefelſäure wird alles Delphinin im Zuſtande eines unreinen ſchwefelſauren Salzes aufgelöſt, durch den Ätzkalk ein großer Theil des Farbſtoffs und anderer extractiven Theile aus der Flüſſigkeit ausgefällt, und das von der Säure getrennte Delphinin von dem Alkohol in Auflöſung erhalten. Wird dann die Auflöſung verdunſtet, und das zurückbleibende Extract mit verdünnter Schwefelſ. behandelt, ſo bleibt eine große Menge einer fetten Subſtanz zurück, und zugeſetztes Ammoniak fällt aus der ſchwefelſ. Löſung ein reineres Delphinin, das, in kochendem Alkohol gelöſt und mit Blutlaugenkohle behandelt, aus der filtrirten und abgedampften Flüſſigkeit in dem Zuſtand von Reinheit zurückbleibt, worin man es gewöhnlich im Handel findet. Löſt man es, ehe man es zerreibt, nochmals in Schwefelſ. auf, und ſchlägt es noch einmal mittelſt eines Alkalis nieder, ſo wird es ſogleich in Pulverform erhalten, das zarter und weißer iſt, als es mit dem Piſtill erhalten werden kann. Couerbe fand, daß dem auf ſolche Weiſe dargeſtellten Delphinin gleichwohl noch fremde Stoffe beigemengt ſind. Es wird daher in mit etwas Schwefelſäure verſetztem Waſſer aufgelöſt, filtrirt und ſo lange tropfenweiſe mit Salpeterſäure verſetzt, als daraus eine dunkelbraune oder röthliche, zuweilen auch ſchwarze, harzige Subſtanz niederfällt, wobei die Farbe der Auflöſung größtentheils verſchwindet. Nach 24 Stunden Ruhe hat ſich der Niederſchlag auf dem Boden des Gefäßes zuſammengezogen, ſo daß die Flüſſigkeit ganz klar abgegoſſen werden kann. Sie wird mit einer ſehr verdünnten Kalilöſung gefällt, der Niederſchlag gut gewaſchen, getrocknet in abſol. Alkohol gelöſt, filtrirt und abgedampft, worauf eine harzähnliche, ſchwach gelbliche, ſtark alkaliſche Maſſe zurückbleibt, die, im Fall ihr noch Salpeter anhängt, mit etwas W. abzuſpühlen iſt. Das ſo erhaltene Delphinin, welches noch reiner iſt, als das nach früheren Methoden dargeſtellte, iſt gleichwohl ein Gemenge von 2 verſchiedenen Körpern, die durch Äther von einander zu trennen ſind. Dieſer löſt das eigentliche Delphinin auf und läßt eine andere Subſtanz zurück, die Couerbe Staphiſain nennt. — Das Delphinin erſcheint als eine gelbliche Maſſe, welche durch Ausſetzen an die Luft oder Befeuchten mit Waſſer pulveriſirbar wird und ſodann ein weißes Pulver darſtellt. Es ſchmeckt äußerſt brennend und hinterläßt im Schlunde lange einen Nachgeſchmack. Es iſt unkryſtalliſirbar, ohne Geruch, wirkt aber als Staub reizend auf die Naſe, ohne jedoch Nieſen zu erregen. Es ſchmilzt bei + 120, wird in ſtärkerer Hitze zerſetzt und verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Es iſt in Waſſer faſt unlöslich, in Verbindung mit den andern extractiven Theilen der Stephanskörner aber weit löslicher darin, und gibt beim Fällen aus ſeinen ſauren Löſungen ein gallertartiges Hydrat. Alkohol und Äther löſte es leicht auf; die Auflöſungen reagiren alkaliſch. Mit Säuren liefert es neutrale Delphinſalze, welche gewöhnlich unkryſtalliſirbar, an der Luft zerfließlich, in

Waſſer leicht löslich zu ſeyn ſcheinen, einen äußerſt ſcharfen und bitteren Geſchmack haben und Salzlöſungen geben, die, mit Alkalien verſetzt, Delphininhydrat in weißen Flocken fallen laſſen. Es beſteht aus 27 At. Kohlenſtoff, 2 At. Stickſtoff, 38 At. Waſſerſtoff, 2 At. Sauerſtoff. — Das Staphiſain iſt bei gewöhnlicher Temperatur feſt, lichtgelb und erſt bei + 200° ſchmelzbar. Es iſt in Alkohol, aber nicht in Äther löslich und zerſetzt ſich bei Erhöhung der Temperatur über ſeinen Schmelzpunkt mit Zurücklaſſung von ſehr viel Kohle und Entwicklung von Ammoniak. Waſſer löſt nur einige Tauſendtheile davon auf und erhält dadurch einen ſcharfen Geſchmack. Es iſt in Säuren löslich, neutraliſirt aber dieſelben nicht. Berzelius (Jahresb. 14 S. 256) vermuthet, daß dieſe Subſtanz wohl nichts Anderes ſeyn möge, als ein durch irgend eine fremde Materie verunreinigtes Delphinin.

Extractum Stramonii Herbae recentis. Dieſes Extract ſoll nach der pr. Pharmacop. aus dem friſch ausgepreßten Saft der Datura Stramonium nach Art der narkotiſchen Extracte bereitet werden. Ein wirkſameres Extract kann man aus den Samen dieſer Pflanze darſtellen, wenn man die bei Extr. Hyoscyam. angegebene Bereitungsweiſe befolgt. Das nach der Pharmac. dargeſtellte Extract beſitzt eine braungrünliche Farbe, den eigenthümlichen Stechapfelgeruch und gibt mit Waſſer eine grüne trübe Auflöſung. — In Datura Stramonium und, wie es ſcheint, auch andern Datura-Arten, kommt ein Pflanzenalkaloid vor, das erſt kürzlich von Geiger und Heſſe rein dargeſtellt und Daturin genannt worden iſt. Man erhält es faſt auf dieſelbe Weiſe, wie das Hyoscyamin (S. Extr. hyosc.), nehmlich durch Ausziehung des Samens von Datura stramon. mit ſauerhaltigem Alkohol, Behandlung des Auszugs mit Kalk und Schwefelſ., aber ſchneller durch Fällen des klaren Filtrats mit überſchüſſigem, kohlenſ. Kali, wobei ſich das ſchwerlösliche Daturin in unreinen Flocken ausſcheidet und ſodann durch Behandlung mit Alkohol, Äther, verdünnter Schwefelſ., Thierkohle und kohlenſ. Kali auf die bereits bekannte Art zu reinigen iſt. Simes ſtellte das Daturin zu gleicher Zeit ebenfalls aus den Samen dar, in welchen es als äpfelſaures Salz enthalten iſt, mittelſt Ausziehen dieſes Salzes durch kochenden, wäſſerigen Alkohol, Fällen des Alkaloids durch Magneſia, Behandlung des aus dem Magneſiaüberſchuß, dem Daturin und Farbſtoff beſtehenden Niederſchlags mit Alkohol, welcher die beiden letzten Subſtanzen aufnimmt, und durch Entfernung des Farbſtoffs mittelſt thieriſcher Kohle, worauf ſich das Daturin aus dem erkalteten Alkohol abſetzt (Journ. de Ph. Fev. 1831). Righini (Ph. Centr. B. 1835. S. 828) ſtellte auch das Daturin aus dem wäſſerig-alkoholiſchen Extract des Stechapfels dar. — Das Daturin kryſtalliſirt in ſeidenartig glänzenden feinen Prismen oder bildet weiße Flocken, die ſich zu wachsähnlichen Klumpen zuſammenballen. Es iſt geruchlos, von anfangs bitterem, dann ſehr ſcharfem, tabakähnlichem Geſchmack, höchſt giftiger Wirkſamkeit und in waſſerhaltigem Zuſtande von ſtark alkaliſcher Reaction. Durch die geringſte ins Auge gebrachte Menge wird die Pupille ſtark und anhaltend

erweitert, welche Eigenſchaft es demnach mit dem Atropin, Hyoſcyamin und Aconitin theilt. An der Luft bleibt es unverändert, ſchmilzt in der Wärme zu einem farbloſen Öl, welches auf dem Waſſer zum Theil ſchwimmt und ſublimirt ſich bei etwas höherer Temperatur größtentheils unzerſetzt, wird aber bei ſtarker Hitze größtentheils verkohlt. An der Luft angezündet verbrennt es mit rußender Flamme. In kaltem Waſſer iſt es ſchwer löslich, leichter in ſiedend heißem, woraus es jedoch unkryſtalliſirt beim Erkalten niederfällt; erſt beim freiwilligen Verdunſten bilden ſich Kryſtalle. Es wird von Alkohol und Äther gelöſt und ſcheint mit Waſſer ein Hydrat, mit Alkohol ein glasartig durchſichtiges Alkoholat und mit Äther ein ähnliches Ätherat zu bilden. Mit wäſſerigen Alkalien behandelt verhält es ſich dem Hyoſcyamin ähnlich. Verdünnte Säuren neutraliſiren es vollſtändig und geben damit leichtlösliche, ſchön kryſtalliſirende Salze, die widerlich und bitter ſchmecken, giftig ſind, ſich in Waſſer und Alkohol leicht auflöſen und aus ihren wäſſerigen Auflöſungen bei Zuſatz eines Alkali das feſte Daturin fallen laſſen. Die von Bley durch Deſtillation der trocknen Datura Stramonium mit Kalkhydrat und Waſſer dargeſtellte ölartige, flüchtige Salzbaſis ſcheint ihre alkaliſche Reaction dem Ammoniak zu verdanken und durch das bei ihrer Bereitung angewandte Weinöl entſtanden zu ſeyn.

Extractum Tanaceti. Die Wirkſamkeit des Rainfarrns (Tanacetum vulgare) liegt vorzüglich in dem ätheriſchen Öl und im bittern Extractivſtoffe, und dieſer letztere ſcheint beſonders wurmwidrige Kräfte zu haben, weil die Samen, welche gegen die Würmer am kräftigſten wirken, vorzüglich viel Bitterſtoff und wenig ätheriſches Öl enthalten. Ein Extract läßt ſich daher am zweckmäßigſten durch Ausziehung der Pflanze mit heißem Waſſer darſtellen und ſchmeckt rein bitter. Frommherz ſtellte den Bitterſtoff aus dem wäſſerigen Auszug der Blätter und Blumen auf die Weiſe dar, daß er denſelben mit Bleizuckerlöſung präcipitirte, den gebildeten Niederſchlag im Waſſer ſuspendirte, durch hineingeleitete Schwefelwaſſerſtoffſäure zerſetzte, das ausgeſchiedene Schwefelblei, welches den Bitterſtoff mit ſich verbunden enthielt, mit kochendem Alkohol behandelte, den Auszug bis auf ein Drittheil verdampfte und erkalten ließ, wobei ſich etwas Schwefelhydrat abſonderte, und von dieſem geſchieden, völlig zur Trockne verdunſtete. Aus den Samen läßt ſich der Bitterſtoff durch Behandeln mit Alkohol, Verdampfen, Ausziehen des Rückſtandes mit Waſſer, Fällen des Auszugs mit Bleizucker, Entfernen des Blei's durch Schwefelwaſſerſtoff, und Behandeln des Schwefelblei-Niederſchlags wie oben erhalten. Der Bitterſtoff erſcheint als eine feſte, gelbe, geruchloſe, ſehr bittere, in Waſſer und Alkohol leicht lösliche Maſſe, welche weder ſauer noch alkaliſch reagirt, in wäſſerigen Alkalien mit dunkler Farbe löslich iſt und aus ſeiner Löſung durch Eiſenoxydſalze (braun) Bleizucker (hellgelb) ſalpeterſaures Queckſilberoxydul (weißlich) gefällt wird. Die übrigen Beſtandtheile des Rainfarrns ſind: Chlorophyll, Gerbſtoff, flüſſiger Zucker, Gummi, Eiweiß, Holzfaſer; dann freie Äpfelſäure und mehrere Salze.

Extractum Taraxaci. Wird dieſes Extract durch Auskochen der friſchen Pflanze bereitet, ſo erhält man ein ſehr bitterſchmeckendes Produkt, und das Extract, welches eine braune Farbe beſitzt, löſt ſich in Waſſer vollkommen auf. Aus friſchen und ſchnell getrockneten Wurzeln bereitet iſt aber das Extract von ſüßem Geſchmack, wenn das Kochen nicht zu lange fortgeſetzt wird, wo ſonſt der ſüße Stoff eine Modification erleidet. Dagegen geben aber ältere Wurzeln und ſolche, welche nicht völlig trocken gehalten wurden, ein merklich bitteres Extract. Herberger (Rep. n. R. 2. B. S. 399) erſchöpfte die Löwenzahnwurzeln durch Infuſion faſt ganz, kochte ſie dann mit Waſſer aus, klärte das wenig gefärbte Decoct mit Kohle und Eiweiß und erhielt eine nicht unbedeutende Menge Inulin (Siniſtrin), das durch Waſchen mit kaltem Waſſer eine ſchneeweiße Farbe auf dem Seihtuche annahm. Das Mellago Taraxaci wird auf dieſelbe Weiſe, wie das Mellago Graminis, aus der friſchen Rad. Taraxac. bereitet. Die ganze Pflanze des Leontodon Taraxacum iſt, beſonders im Frühling, von einem Milchſaft durchdrungen, der friſch eine dickliche Conſiſtenz hat und einen anfangs ſüßlichen, dann ſalzig-bitteren Geſchmack beſitzt. Beim Durchſchneiden der Wurzel dringt derſelbe hervor und nimmt, in Gefäßen geſammelt, eine braunrothe Farbe an, wird dick, ſich mit einer Haut überziehend, und geht endlich in eine trockne, brüchige, einem Gummiharze ähnliche Maſſe über, die ohne Geruch iſt, aber einen etwas zuſammenziehenden Geſchmack beſitzt. An der Lichtflamme entzündet ſich die trockne Maſſe und brennt mit lebhafter Flamme. Waſſer, damit gekocht, nimmt daraus einen bitteren Extractivſtoff nebſt phosphorſ., ſalzſ. und ſchwefelſ. Salzen auf, Alkohol aber nur Spuren von Harz, und eine zähe, elaſtiſche Materie bleibt ungelöſt zurück. Der Saft, welcher aus den im Frühlinge und Herbſt ausgegrabenen Wurzeln ausgepreßt und ſorgfältig eingedickt wird, wird zähe, honigartig, hell von röthlicher Farbe und von einem Geſchmacke, wie eingedicktes Malzdecoct. Der aus den im Sommer ausgegrabenen Wurzeln bereitete Saft wird trübe, braun und bitter durchs Eindicken. Die Löwenzahnwurzel enthält auch in ihrer Miſchung Schleimzucker, indem ſie, mit Waſſer zuſammengerieben, in die geiſtige Gährung übergeht, welcher jedoch bald die ſaure und die faulige folgen. Man muß auch zur Extractbereitung die auf magerem Boden gewachſenen Pflanzen wählen, die einen größeren Salzgehalt und bitteren Milchſaft beſitzen, der ſich bei den auf fettem Boden gewachſenen Pflanzen zu einem mehr ſüßlichen und minder ſalzigen umwandelt.

Extractum Tormentillae. Es wird am vortheilhafteſten durch Auskochen der gröblich zerſtoßenen Wurzel mit 3 bis 4 Theilen Waſſer bereitet. Das Extract iſt bräunlichroth, von ſtarkem, adſtringirendem, nicht unangenehmem Geſchmack und löſt ſich im Waſſer mit trüber röthlichbrauner Farbe auf. Der vorwaltende Beſtandtheil der Tormentillwurzel iſt Gerbſtoff; außer dieſem enthält ſie noch einen rothen Extractivſtoff, Gummi, einige Salze und Spuren eines flüchtigen Öls.

Extractum Toxicodendr. Das Gift-Sumach-Extract wird aus dem Saft der friſchen Blätter durch Eindicken bereitet. Bei Verfertigung dieſes Extracts iſt die größte Vorſicht nöthig, um ſich vor den ſchädlichen Ausdünſtungen zu ſichern. Die Blätter des Rhus Toxicodendron enthalten einen an der Luft ſich ſchnell ſchwärzenden Milchſaft, der, auf die Haut gebracht, einen ſchwarzen Fleck und ſpäter gefährliches Anſchwellen der Theile bewirkt, welches oft lange anhält und mit Abſchuppung der Haut endigt. Selbſt das Extract, wenn es ſorgfältig bereitet worden iſt, bewirkt, auf die Haut eingerieben, ähnliche Zufälle. Schon die bloße Ausdünſtung der Pflanze bewirkt gefährliche Zufälle; die Blätter dürfen, wenn ſie vollkommen ausgewachſen und noch kräftig grün ſind, nur mit bedeckten Händen und möglichſt verwahrtem Geſicht geſammelt werden. Die Pflanze enthält zum Hauptbeſtandtheil einen eigenen flüchtigen, bis jetzt nicht genau unterſuchten, höchſt giftigen und ätzend wirkenden Stoff und Gerbſtoff; dann auch noch Stärkmehl, Schleim und etwas Harz und Gallusſäure. Letztere iſt nach Achoff (Arch. d. Pharm. 1. 2. p. 173) in dem friſchen Saft nur in ſehr geringer Menge enthalten, findet ſich aber in größerer Menge in dem längere Zeit aufbewahrten Extract.

Extractum Trifolii febrini. Zur Bereitung dieſes Extracts iſt die blühende friſche Pflanze, d. Menyantes trifoliata, zu wählen, welche man in einem ſteinernen Gefäße zerquetſcht, mit Waſſer auskocht oder mit kochendem Waſſer infundirt und die erhaltenen durch Coliren von dem Eiweiß und Chlorophyll geſchiedenen Auszüge zur Extractdicke abdampft. Es zieht, wenn es zur ſteifen Conſiſtenz abgedampft wurde, leicht wieder Feuchtigkeit an, iſt aber dem Verderben nicht unterworfen. Die Farbe des Extracts iſt ſchwarzbraun; es beſitzt einen ſtarken Geruch, einen anhaltend bittern Geſchmack und löſt ſich im Waſſer mit gelblichbrauner Farbe auf. Der Hauptbeſtandtheil des Bitterklees iſt ein bitterer Extractivſtoff; dann finden ſich noch darin grünes Satzmehl, Eiweißſtoff, Harz, ein braunes Gummi und ein Satzmehl eigner Art in kleinen, runden, weißen Körnern, die in ſiedendem Waſſer auflöslich ſind, beim Erkalten aber wieder niederfallen. Der Extractivſtoff wurde von Brandes (Geig. Mag. XXXIII. S. 271) als eine faſt weiße, durchſichtige, zähe oder trockne, ſpröde und pulveriſirbare Maſſe von höchſt bitterem Geſchmack auf die Weiſe dargeſtellt, daß er das wäſſerige Extract mit Alkohol auszog, den Alkohol verdampfte, den Rückſtand im Waſſer auflöſte, mit Bleieſſig fällte, die klar abfiltrirte Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoff von überſchüſſig zugeſetztem Bleiſalze befreite, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüſſigkeit abdampfte, das Extract mit Alkohol auszog, worauf nach dem Abdeſtilliren des letzteren der Bitterſtoff, Menyanthin genannt, in der angegebenen Form zurückblieb. Trommsdorff erhielt immer nur nach dieſem Verfahren ein gelbbraunes, ſehr zähes Extract, das ſich nur ſo in weit in abſolutem Alkohol löſte, als es ſelbſt noch etwas Feuchtigkeit enthielt, nachher aber ſich darin unauflöslich zeigte.

Extractum Valerianae. Die zur Bereitung des Baldrianextracts beſtimmten Wurzeln der Valeriana officinalis ſind vorher zu trocknen und dann vermittelſt eines Siebes von den dabei befindlichen Sand und Unreinigkeiten möglichſt zu befreien. Sie werden hierauf in einem Deſtillirapparate ausgekocht, wobei das ätheriſche Öl derſelben und das deſtillirte Waſſer als Nebenproduct gewonnen werden, der ausgekochte Rückſtand ausgepreßt, und ſämmtliche durch Stehenlaſſen und Durchſeihen geklärte Flüſſigkeit zur Extractdicke verdunſtet. Das Extract iſt braun, glänzend, von ſtarkem baldrianähnlichem Geruch, ſüßlich aromatiſchem Geſchmack und vollkommen klar in Waſſer löslich. Wenn man die Baldrianwurzeln nur mit heißem Waſſer erſchöpft, ſo iſt das erhaltene Extract heller von Farbe, in den übrigen Eigenſchaften aber dem vorigen ähnlich. Das Extractum Valerianae frigide paratum der preuß. Pharm. wird auf ähnliche Weiſe, wie das kalt bereitete Chinaextract, dargeſtellt; es hat den Geruch der Wurzel im vorzüglichſten Grade und gibt mit Waſſer eine ganz helle Löſung. — Die Beſtandtheile der Baldrianwurzel ſind nach *Trommsdorff* (Ann. d. Pharm. X. S. 213) ein eigenthümlicher Extractivſtoff (Baldrianſtoff), gelbfärbender Extractivſtoff, Weich- oder Balſamharz, Schleim, ätheriſches mit Baldrianſäure verbundenes Öl, Stärkmehl, Eiweißſtoff, baldrianſaure, äpfelſaure, ſchwefel- und phosphorſaure Salze, Kieſelerde und Holzfaſer. Der *eigenthümliche Extractivſtoff*, der erhalten wird, wenn man den aus den zerriebenen Wurzeln unter Waſſerzuſatz ausgepreßten, durch Abſetzenlaſſen von Stärkmehl, durch Erhitzen von Eiweiß, und durch Alkohol (nach zuvoriger Eindampfung zur Syrupsdicke) von Schleim befreiten Auszug unter Zuſatz von etwas Waſſer bei + 80 verdampft, bleibt hiebei als eine zähe, extractartige, in dünne Fäden gezogene, gelbbraune und durchſichtig erſcheinende Maſſe zurück, die einen eigenthümlichen lederartigen Geruch, anfangs einen ſüßlichen, hintennach ein wenig bitterlichen Geſchmack beſitzt und noch mit baldrianſaurem Kali, auch wohl mit den andern Beſtandtheilen verunreinigt iſt. In ganz dünner Lage auf einem Teller ausgeſtrichen und im Trockenofen getrocknet, iſt er im Platintiegel leicht ſchmelzbar, entbindet dann nach Baldrian riechende Dämpfe, die ſich entzünden und eine voluminöſe Kohle zurücklaſſen. Er löſt ſich leicht in Waſſer zu einer durchſichtigen gelbbraunen Flüſſigkeit und gibt, mit waſſerhaltiger Phosphorſäure deſtillirt, Baldrianſäure. In abſolutem Alkohol und Äther iſt er unlöslich, leicht löslich in kochendem Alkohol, ſo wie ſchon in kaltem Alkohol von 17 PC. Er macht den Hauptbeſtandtheil des Extr. valer. frigid. par. aus. Das *Balſam- oder Weichharz* bleibt zurück, wenn der mit kaltem Waſſer erſchöpfte Wurzelrückſtand getrocknet, mit Alkohol von 86 PC. ausgezogen, der Alkohol abdeſtillirt, der Rückſtand im Waſſerbade unter Wäſſerzuſatz verdunſtet, und die erhaltene ſchwarze, ſtinkende, extractförmige Maſſe mit Waſſer erſchöpft wird. Es iſt ſchwarz, trocknet ſelbſt durch mehrtägige Erwärmung auf 80° nicht aus, ſondern bleibt zähe, von unangenehmem, lederartigem Geruch, fließt in der Wärme wie Öl, und verbrennt, ſtärker erhitzt, mit Zurücklaſſung einer Kohle, die bei fortwährendem Glühen völlig ohne Rückſtand verſchwindet. Es

löſt ſich ſchon in der Kälte leicht auf in wäßr. und abſ. Alkohol, Äther, Terpentinöl, Steinöl und Mandelöl; gar nicht in Ätzkalilauge. Der gelbfärbende Extractivſtoff wird dargeſtellt, wenn der mit Alkohol erſchöpfte Wurzelrückſtand mit Waſſer ausgekocht, das zur Saftdicke verdunſtete Decoct durch Alkohol von Schleim und Stärkmehl befreit und dann verdunſtet wird. Er ſtellt ein gelbbraunes Extract dar, das geruchlos iſt, ein wenig bitter, aber nicht nach Baldrian ſchmeckt und ſich leicht in Waſſer löſt. Die Baldrianſ. iſt ſchon oben bei Aq. Valer. abgehandelt worden, und vom ätheriſchen Öl wird noch ſpäter bei den Ölen die Rede ſeyn.

Extractum Variolariae amarae. Die Variolaria amara, eine Flechte, die ſich häufig auf den Rinden verſchiedener Bäume, vorzüglich auf der Rinde der Buchen findet, gibt durch Extrahiren mit Alkohol ein bitteres Extract, welches einen eigenthümlichen nähern Pflanzenbeſtandtheil enthält, den Alms im iſolirten kryſtalliſirten Zuſtande dargeſtellt hat, und der wegen ſeiner großen Wirkſamkeit gegen intermittirende Fieber wohl bald allgemeine Anwendung finden dürfte. Er hat den Namen Pikrolichenin erhalten und ſeine Darſtellung geſchieht auf folgende Weiſe: Man zieht die gepulverte Flechte mit Spiritus Vini rectificat. in Digeſtionswärme aus, deſtillirt die blaßgrüne ſehr bittere Tinktur bis zu ⅞ ihres Vol. ab, und überläßt den dickſaftigen Rückſtand der freiwilligen Verdunſtung. Binnen einigen Tagen bilden ſich in demſelben viele kleine grünlichweiße Kryſtalle, die binnen 14 Tagen an Menge und Größe anſehnlich zunehmen. Aus der dicken Mutterlauge ſcheidet man die Kryſtalle am beſten, wenn ſie mit einer ſchwachen Pottaſchenlauge angerührt und dann von den Kryſtallen abgegoſſen wird, die man dann durch mehrmaliges Auflöſen und Umkryſtalliſiren reinigt. — Aus 1 Pfund der im Julius geſammelten, getrockneten Flechte erhielt Alms nach dieſem Verfahren nahe an 4 Drachmen kryſtalliſirtes Pikrolichenin. Es kryſtalliſirt in durchſichtigen, farbloſen, an der Luft beſtändigen, ſtumpfen, 4ſeitigen Doppelpyramiden mit rhombiſcher Baſis, hat keinen Geruch, aber einen äuſſerſt bittern Geſchmack. Sein ſpec. Gewicht iſt 1,176. In kaltem Waſſer iſt es unauflöslich, von kochendem wird es in ſehr geringer Menge aufgenommen, ohne daß ſich die Auflöſung nachher beim Erkalten trübt. Von Alkohol wird es aufgelöſt und daraus durch Waſſer in voluminöſen Flocken gefällt. Die alkoholiſche Löſung reagirt entſchieden ſauer auf Lakmuspapier. Auch Äther, Schwefelkohlenſtoff, flüchtige und ätheriſche Öle löſen es auf; die Auflöſungen haben ſämmtlich einen bittern Geſchmack. Es wird ferner von Vitriolöl und von Eſſigſäure aufgelöſt und daraus durch Waſſer gefällt. Salpeterſäure, Salzſäure und Phosphorſäure wirken nicht darauf. Chlorwaſſer färbt es ſchwefelgelb, ohne etwas davon aufzunehmen. Kohlenſaure Kalilöſung nimmt einen geringen Theil davon auf, der ſich durch zugeſetzte Säuren in nicht merklich verändertem Zuſtande abſcheidet. Im wäſſerigen Ammoniak wird es zuerſt weich, wie Harz, hierauf zu einer anfangs farbenloſen, dann bald ſafrangelb erſcheinenden Flüſſigkeit aufgelöſt, die bald ſich

wieder trübt und gelbe nadelförmige Kryſtallbüſchel abſetzt, die beim Trock= nen verwittern, in Alkohol, Ammoniak und Ätzlauge leicht löslich ſind und beim Erhitzen Ammoniak entwickeln. Bei einer Wärme von + 40° R. ſchmel= zen dieſe Kryſtalle zu einer intenſiv kirſchrothen, harzartigen Maſſe. Wird das Pikrolichenin in erhitztem Salmiakgeiſt aufgelöſt, ſo erhält man beim Er= kalten anſtatt der Kryſtalle gleich jene harzähnliche Maſſe. Das Pikroliche= nin löſt ſich in Ätzlauge ſchnell zu einer anfangs angenehm weinrothen, nach und nach ins Braunrothe übergehenden Flüſſigkeit auf, die nach dem Ein= trocknen eine braune, in Waſſer und Alkohol leicht lösliche Maſſe hinterläßt. Aus dieſen gefärbten alkaliſchen Solutionen wird das Pikrolichenin durch Säu= ren in einem ſehr veränderten gefärbten Zuſtande gefällt. Es ſchmilzt bei einer den Schmelzpunkt des Schwefels etwas überſteigenden Temperatur zur ölartigen Flüſſigkeit, die beim Erkalten zu einer durchſichtigen ſpröden, übri= gens dem reinen Pikrolichenin ſich analog verhaltenden Maſſe erſtarrt. Bei der zerſtörenden Deſtillation gibt es die gewöhnlichen Zerſetzungsprodukte or= ganiſcher Subſtanzen ohne Spur von Ammoniak, ſcheint alſo keinen Stick= ſtoff zu enthalten. Es läßt ſich leicht entzünden und brennt mit heller ſtark rußender weißer, an den Rändern violeter Flamme. Das Pikrolichenin reiht ſich zunächſt an das Erithrin aus der Rocella tinctoria, Lecanora tartarea ꝛc. und an das Orcin an, welches letztere Robiquet aus der Variolaria dealbata dargeſtellt hat. Es unterſcheidet ſich aber durch ſeine Bitterkeit und verſchiedene andere Eigenſchaften.

Extractum Vitis Pampinorum. Das aus den Weinranken mit den Blättern auf Art des Extr. aconit. Herb. recent. dargeſtellte Extract iſt von grünlicher Farbe und gibt mit Waſſer eine eben ſo gefärbte trübe grüne Löſung. Die Blätter des Weinſtocks enthalten viel Gerbſtoff und Weinſteinſäure nebſt etwas Gummi und harzigem Stoff.

Farina. Mehl.

Die Samen aller Getreidearten geben durchs Zermalmen das bekannte Mehl, das durch Beuteln von den Hülſen oder der ſogenannten Kleie ge= ſchieden wird. Auch andere Pflanzentheile außer den Getreidearten enthalten Mehl, vorzüglich die Hülſenfrüchte; man bereitet aber das im gemeinen Le= ben übliche Mehl bloß aus Weizen, Spelz, Mais, Roggen, Gerſte und Ha= ber. Das Mehl iſt übrigens kein einfacher Pflanzenſtoff, ſondern aus meh= reren näheren Pflanzenbeſtandtheilen zuſammengeſetzt, die ſich leicht von ein= ander trennen laſſen. Rührt man Getreidemehl zuerſt mit kaltem und dann mit kochendem Waſſer an, ſo entſteht eine gleichförmige Maſſe, die einen Brei bildet, der ſehr viel Ähnlichkeit mit einem Pflanzenſchleim zu haben ſcheint, ſich aber durch Trübheit und einen etwas ſüßlichen Geſchmack von demſelben unterſcheidet. Wird aber Weizenmehl oder eine andere Mehlart mit kaltem Waſſer zu einem ſteifen Teig geknetet, dieſer mit den Händen einige Zeit ge=

drückt, dann in einen Beutel von nicht zu dichter Leinwand geſteckt und nun mit kaltem Waſſer, welches man in einem dünnen Strahl zufließen läßt, unter ſtetem Drücken ſo lange ausgewaſchen, als das Waſſer trübe und milchweiß abfließt, ſo bleibt eine weiche und zähe Subſtanz von ſchmutzigweißer Farbe zurück, welche Kleber, Gluten, Pflanzenleim oder vegetabiliſchthieriſche Materie genannt wird. In dem abgegoſſenen Waſſer ſetzt ſich in der Ruhe ein weißer pulverartiger Theil zu Boden, der das ſchon oben abgehandelte Stärkmehl (S. Amylum) iſt, und aus dem darüber ſtehenden Waſſer ſcheidet ſich beim Verdampfen Eiweißſtoff in Geſtalt von Flocken ab, und eine ſchleimig zuckerartige Materie bleibt übrig, wenn es ganz zur Trockne abgedunſtet wird.

Der Kleber wurde zuerſt von Beccaria aus dem Weizenmehl auf die eben beſchriebene Weiſe dargeſtellt. In dieſem Zuſtande enthält er viel Waſſer mit ſich verbunden und wird deßhalb auch Kleberhydrat genannt. Der friſche Kleber hat eine ſchmutzigweiße oder vielmehr gelbgrauliche Farbe, iſt äußerſt zähe, ziehbar und elaſtiſch; man kann ihn in die Länge in einen Raum, welcher ſeinen urſprünglichen 20mal übertrifft, ausdehnen. Er hängt ſich, ſo lange er feucht iſt, ſehr feſt an andere Körper, daher er zum Kitten des zerbrochenen Steinguts und Porcellans dienen kann. Iſt er ſehr dünn ausgezogen worden, ſo hat er eine weißliche Farbe und ähnelt den Sehnen oder Häuten der Thiere. Er beſitzt einen ſchwachen, eigenthümlichen Geruch, iſt faſt ganz ohne Geſchmack und verliert ſeine Zähigkeit im Munde nicht. Der friſche Kleber, ſich ſelbſt überlaſſen, geht bald in Gährung, ſchwillt auf, ſchimmelt und fault mit Entwicklung von kohlenſaurem Gas und Waſſerſtoffgas und Erzeugung verſchiedener anderer Produkte. In einer gewiſſen Periode ſeiner Fäulniß iſt er beſonders klebend, und leicht in Alkohol zu einem durch Waſſer fällbaren Firniß löslich. Das Waſſer, worin der Kleber gegohren hätte, ſoll den Zucker in guten Eſſig verwandeln, ohne irgend eine Gährung noch Entwicklung einer Gasart und ohne Zutritt der Luft (?). In einer gelinden Wärme verliert der Kleber ſein Hydratwaſſer und trocknet allmählig ganz aus. Der völlig trockene Kleber iſt ziemlich hart, ſpröde, etwas durchſichtig, von dunkelbrauner Farbe und ähnelt einigermaſſen dem thieriſchen Leim. Er zerbricht, wie ein Stück Glas, gleichfalls mit glaſigem Bruche. In kaltem Waſſer erweicht ſich der trockne Kleber allmählig wieder zu Kleberhydrat oder friſchem Kleber, iſt auch darin nach Fourcroy und Vauquelin ein wenig löslich. Kocht man ihn mit Waſſer, ſo ſchrumpft er zuſammen, verliert ſeine elaſtiſch-zähe Beſchaffenheit und verwandelt ſich in eine leicht zerbrechliche Maſſe, ohne daß das Waſſer etwas davon auflöſt. Alkohol wirkt in der Kälte faſt gar nicht auf den Kleber, in der Hitze löſt er einen Theil davon auf. Äther und Öle haben keine Wirkung auf den Kleber. Verdünnte Säuren löſen ihn auf, aus welchen Auflöſungen er von den Alkalien gefällt wird. Erwärmte Salpeterſäure färbt ihn gelb und verwandelt ihn unter Erzeugung von Gasarten und anderweitigen Producten größtentheils in Sauerkleeſäure. Vitriolöl ertheilt ihm zuerſt eine violete

Farbe und zerſetzt ihn dann gänzlich. In wäſſerigem Chlor erweicht ſich der Kleber ſchnell, gerinnt darin zu gelblichweißen Flocken, die, getrocknet auf glühende Kohlen geworfen, unter Kniſtern Chlor entwickeln und ſich dann, wie gewöhnlicher Kleber, verhalten. Verdünnte wäſſerige, fixe Alkalien löſen den Kleber nach vorläufigem Aufquellen ohne Zerſetzung auf; concentrirte alkaliſche Löſungen bilden damit eine Art Seife, aus welcher Löſung Säuren graue Flocken ausſcheiden unter Entwicklung eines Geruchs nach Schwefelwaſſerſtoffgas. In Ammoniakflüſſigkeit zerfällt der Kleber in Stücke, wird weich, löſt ſich aber ſelbſt beim Erhitzen nicht auf. Stärkmehl verwandelt er in Verbindung mit Waſſer in Zucker; in Zuckerwaſſer iſt er aber ſodann auch unlöslich und erregt darin im unveränderten Zuſtande ſelbſt keine weitere Umwandlung; indeſſen wird er darin bald verändert, und veranlaßt ſodann den gährungsfähigen Zucker, ſeine Umwandlung in Alkohol, Kohlenſäure und Eſſigſäure zu durchlaufen. Wird feuchter Kleber ſchnell getrocknet, ſo ſchwillt er ungemein auf. Dem offnen Feuer ausgeſetzt kniſtert er, bläht ſich auf, ſchmilzt unvollkommen, ſchwärzt ſich, ſtößt einen Geruch nach verbrannten Federn oder Horn aus und entflammt ſich zuletzt. Bei der trocknen Deſtillation liefert er außer den gewöhnlichen Gasarten ein ammoniakaliſches Waſſer von widrig ſtinkendem Geruch, eſſigſaures, kohlenſaures und blauſaures Ammoniak, Brenzöl und hinterläßt eine poröſe Kohle, die, mit kohlenſ. Kali geglüht, Cyankalium liefert. Der Kleber beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff, Sauerſtoff und kleinen Antheilen von Schwefel und Phosphor.

Der Kleber findet ſich außer den Getreidſamen noch in verſchiedenen andern Vegetabilien, z. B. in Bohnen, Erbſen, Trauben, Schwämmen, auch in den indianiſchen Vogelneſtern ꝛc., bietet aber, wie alle vegetabiliſchen Stoffe, mehrere Modificationen dar. Übrigens iſt der Kleber, wie er durch kaltes Waſſer aus Weizenmehl erhalten wird, nach Berzelius aus 3 näheren Beſtandtheilen zuſammengeſetzt, nehmlich dem Gliadin (Berzelius's Pflanzenleim, eigentlicher Kleber), dem Pflanzenſchleim und einem in Waſſer unauflöslichen Theil (Taddei's Zymom), der zwar dem Eiweiß ähnlich iſt, ſich aber nach Zenneck ſeiner Zuſammenſetzung nach davon unterſcheidet und von demſelben Kleberreſt genannt worden iſt. Die Trennung des Klebers in dieſe Stoffe geſchieht am beſten vermittelſt kochenden Alkohols, mit welchem er ſo oft behandelt wird, als ſich dieſer noch beim Erkalten trübt. Vermiſcht man dann die alkoholiſchen Auszüge mit Waſſer, deſtillirt den Alkohol ab, ſo ſetzt ſich beim Erkalten der rückſtändigen Flüſſigkeit das Gliadin ab, noch mit Pflanzenſchleim vermiſcht, der beim Auflöſen in Eſſigſäure zurückbleibt. Aus der Löſung in Eſſigſ. wird das Gliadin mit Beibehaltung ſeiner Eigenſchaften gefällt, wenn man die Säure mit einem Alkali ſättigt. Dieſer Stoff macht den Hauptbeſtandtheil des Klebers aus, und letzterer verdankt demſelben ſeine Haupteigenſchaften. Das Gliadin iſt feucht, ſehr klebrig, leimartig ausſehend und bleibt durch Verdunſtung der alkoholiſchen Auflöſung in Geſtalt eines gelben durchſichtigen Firniſſes zurück; getrocknet ſtellt es eine gelbe Maſſe dar. Es hat keinen Geſchmack, aber

einen eignen ſchwachen Geruch, löſt ſich in kochendem Alkohol mit blaßgelber Farbe auf, welche Auflöſung von Waſſer, aber kaum von Säuren, getrübt wird und weiße Flocken fallen läßt. Getrocknet erweicht es ſich wieder in kaltem W., löſt ſich aber nicht auf, verwandelt ſich jedoch darin beim Siedpunct des W. in Schaum und macht die Flüſſigkeit milchig. Mit den unorganiſchen Säuren verbindet es ſich zu klebrigen, in ſaurem Waſſer unlöslichen Verbindungen, die, wenn der Überſchuß von Säure fortgewaſchen iſt, ſich in Waſſer löſt, und ſowohl aus dieſer Löſung, als aus der in Eſſigſ. gefällt wird, wenn man mehr Säure hinzuſetzt. Hievon macht jedoch die Phosphorſ. eine Ausnahme, welche die ſauren Auflöſungen nicht fällt. Mit Ätzkalilauge gibt das Gliadin, wenn letzteres im Überſchuß vorhanden iſt, eine neutrale Auflöſung, in der aller alkaliſcher Geſchmack gänzlich verſchwunden iſt. Ammoniak und Kalkwaſſer fällen es aus ſeiner Löſung in Säuren und löſen es (überſchüſſig zugeſetzt) wieder auf, löſen es dagegen nicht in ſeinem zuſammengebackenen Zuſtande; wenigſtens geſchieht dieſe Löſung ſehr langſam. Mit den Erden und Metalloxyden gibt das Gliadin unlösliche Verbindungen; kohlenſaure Alkalien fällen es aus ſeiner neutralen Auflöſung in kauſtiſchem Alkali oder in Säuren. Der Niederſchlag iſt eine aus der Flüſſigkeit verdrängte, nicht klebrige Verbindung von Gliadin mit Alkali. Schwefelſaures Eiſenoxyd fällt das Gliadin nicht aus der Eſſigſäure; dagegen wird es in ſeinen Auflöſungen durch Cyaneiſenkalium gefällt als eine zarte, weiße, halb durchſcheinende Maſſe, die ſich an die Innenſeite des Glaſes abſetzt. Es wird ſowohl aus ſeinen Auflöſungen in Säuren, als aus denen in Alkali durch Ätzſublimat oder Gallusaufguß gefällt in Geſtalt gegerbten thieriſchen Leims. — Taddei hat zuerſt das Gliadin als einen nähern Beſtandtheil des Klebers unterſchieden; von gleicher Natur mit demſelben ſcheint der von Einhof (Gehl. Journ. d. Chemie 5. B. 1805. S. 131) aus dem Roggen dargeſtellte Kleber zu ſeyn, ſo wie die von demſelben in den Hülſenfrüchten aufgefundene und als thieriſch vegetabiliſche Materie beſchriebene Subſtanz ebenfalls mit dem Gliadin übereinkommt. Aus dem Roggenmehl läßt ſich der Kleber nicht auf dieſelbe Weiſe, wie aus dem Weizenmehl, abſcheiden, ſondern es bleibt beim Auswaſchen deſſelben mit Waſſer eine krümliche Subſtanz zurück, die bloß aus der feingemahlenen Hülſe des Roggens beſteht. Der Kleber iſt mit in das Waſſer übergegangen und bleibt nach Abſcheidung des Pflanzeneiweißes durchs Aufkochen beim Abdampfen der von dem Eiweiß abfiltrirten Flüſſigkeit als ein dickes honigartiges Extract zurück, aus welchem Alkohol den Kleber aufnimmt. Wird die alkoholiſche Löſung mit Waſſer vermiſcht und der Alkohol abdeſtillirt, ſo ſcheidet ſich in der rückſtändigen Flüſſigkeit der Kleber in bräunlichen großen Flocken aus, die in eine Maſſe zuſammengeballt und geknetet, dieſelbe Zähigkeit und Dehnbarkeit wie der Kleber des Weizens erhält, jedoch in einem geringeren Grade. — Der Pflanzenſchleim des Klebers wird beim Eintrocknen gelblich, zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an, löſt ſich in Ätzlauge und Salzſäure leicht auf und verkohlt ſich in einer Glasröhre ohne Aufblähung. In Alkohol ſchwillt er auf und

wird ſchleimig, beim Sieden löſt er ſich darin, ſetzt ſich aber beim Erkalten daraus wieder ab. Der Rückſtand von der Alkoholbehandlung des Klebers (Taddei's Zymom) iſt feucht, hellgrau, krümlich, durchaus nicht klebrig, wird beim Eintrocknen gelblichgrau, etwas durchſcheinend und bröcklich, löſt ſich in Ätzlauge auf und wird aus dieſer Auflöſung zwar durch Eſſigſäure und Phosphorſäure weiß niedergeſchlagen, der Niederſchlag aber nur beim Überſchuß der erſtern wieder aufgelöſt.

Der Gährungsſtoff, Ferment, Hefe, deſſen ſchon bei Alkohol S. 292 kurz erwähnt wurde, bildet ſich aus Gliadin oder gliadinartigen Subſtanzen unter Luftzutritt bei der geiſtigen Gährung. Das Gliadin iſt als ſolches nicht im Stande die geiſtige Gährung zu veranlaſſen, ſondern nur dann, wenn es in einen veränderten (oxydirten) Zuſtand übergegangen iſt. Daher gehen Fruchtſäfte und ſonſtige Flüſſigkeiten, welche neben Zucker noch Gliadin (Kleber) oder einen ähnlichen Stoff enthalten, nur bei Zutritt von Luft, nicht aber bei Ausſchluß derſelben, in die geiſtige Gährung über. Der ſo veränderte Kleber veranlaßt die Verwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlenſäure (S. Alkohol) und ſcheidet ſich dabei ſelbſt als Hefe aus, theils auf der Oberfläche der Flüſſigkeit (Spundhefe), theils am Boden des Gefäßes. Durch Auswaſchen der Hefe mit kaltem Waſſer, bis daſſelbe geſchmacklos abläuft, Auspreſſen und Trocknen in gelinder Wärme erhält man ſie als eine bräunlichweiße, hornartig durchſcheinende, feſte, brüchige, geſchmackloſe Maſſe, welche in Waſſer faſt unauflöslich iſt, aber damit eine gelblichweiße, klebrige, mehlartige, ſich unter dem Mikroſkop aus kleinen durchſichtigen Körnern oder Kügelchen zuſammengeſetzt zeigende, geſchmackloſe Materie (Hefenhydrat) bildet. An der Luft geht das Hefenhydrat unter Sauerſtoff-Abſorption und Entwicklung von Kohlenſäure, gleich andern ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen, in Fäulniß und verwandelt ſich zuletzt in eine altem Käſe ähnliche Maſſe. Auf Zucker übt die Hefe eine eigenthümliche Wirkung aus. Reibt man 1 Loth Hefenhydrat (mit vielem Waſſer ausgewaſchene und ſtark ausgepreßte Spundhefen) in einer gläſernen Reibſchale mit 1 Unze gepulvertem Zucker zuſammen, ſo zerfließt der Zucker plötzlich, indem beide Subſtanzen ſich mit einander zu einer homogenen ſyrupartigen Flüſſigkeit verbinden, welche in kleinen Maſſen vollkommen durchſichtig erſcheint. Dieſer Hefenſyrup ſchmeckt ſchwach bitter, hat purgirende Eigenſchaften, geht nicht in Gährung über, ſondern bleibt in Wärme und Kälte unverändert, läßt ſich nicht in trockner Geſtalt darſtellen, ſondern geht, der Einwirkung einer lang anhaltenden gelinden Wärme ausgeſetzt, bloß in einen dickflüſſigern (honigartigen) Zuſtand über; ſtärker erhitzt bläht er ſich auf, wird braun und verkohlt ſich zuletzt. Mit der Hälfte ſeines Gewichts Waſſer läßt er ſich vermiſchen, ohne verändert zu werden, mehr Waſſer macht ihn aber milchig und ſcheidet die aufgelöſt geweſenen Hefen in mehlartigem Zuſtande aus; in dieſem durch Waſſer zerſetzten Zuſtande geht er leicht in die geiſtige Gährung über, wobei noch ein großer Theil Hefen ausgeſchieden wird. Auch Hefen, welche auf einem Filtrum ſo

weit ausgetrocknet ſind, daß ſie ſich zwiſchen den Fingern zerreiben laſſen, machen den Zucker noch flüſſig. Der Hefenſyrup iſt als abführendes Mittel empfohlen worden. Ohne Zweifel beruht die Urſache der purgirenden Beſchaffenheit der neuen, noch trüben Biere und Weine auf einer dergleichen Verbindung von Hefe mit Zucker. In verdünnten Säuren iſt das Ferment viel leichter löslich, als in reinem Waſſer. Salpeterſäure verwandelt es in eine talgartige Maſſe. Ätzlauge löſt es unter Entwicklung von viel Ammoniakgas auf. — Oft ſcheiden ſich aus den gährenden Flüſſigkeiten mit dem Ferment noch andere Produkte zufällig aus. So fällt öfter zugleich eine weiße, pulverige, zum Theil ſtickſtofffreie Subſtanz nieder, die oft nichts, als weiße Pflanzenfaſer oder Stärkmehl iſt, welches der geiſtigen Gährung entgangen iſt. Die Weinhefe von rothem Wein enthält eine fettige Subſtanz, viel Weinſtein und verſchiedene Salze. Die Bierhefe beſteht nach Collin aus in kaltem Waſſer löslichen Theilen, welche vorzüglich die Gährung erregen ſollen, und unlöslichen, die Gährung viel langſamer erregenden Theilen, welche den Sauerſtoff der umgebenden Luft in Kohlenſäure verwandeln, Kohlenſäure entwickeln und ſauer werden. Das Ferment erregt oder diſponirt die Zuckerarten zur Aufnahme oder Abgabe von Waſſer und zur Trennung in Kohlenſäure und Alkohol, tritt aber dabei keinen Beſtandtheil ab, noch nimmt es einen neuen Stoff auf, und bleibt ſomit ſeiner chemiſchen Zuſammenſetzung nach unverändert. Indeſſen muß es doch bei der Gährung eine weſentliche Veränderung erfahren, indem es bei gehörigem Mengenverhältniß zum Zucker (1 Theil trocknes Ferment gegen 66 Th.) gänzlich die Fähigkeit verliert, neuerdings Gährung zu erregen. Ob dieſe Veränderung bloß in einer veränderten Aggregation ſeiner Molecules oder irgend einer andern phyſiſchen Modifikation beſteht, iſt bis jetzt noch nicht ausgemittelt; daß aber kein Beſtandtheil deſſelben zur Bildung des Alkohols und der Kohlenſäure aus dem Zucker erforderlich iſt, zeigt die Zuſammenſetzung des Zuckers und die Zuſammenſetzung der aus ſeiner Zerſetzung hervorgehenden Produkte. Das Ferment verliert aber auch ſein Vermögen Gährung zu erregen durch völlige Austrocknung und erhält es nachher durch Befeuchtung nicht wieder. In England wird zwar eine ſogenannte trockne Hefe dadurch bereitet, daß man die mit Waſſer abgeſpühlte Hefe durch Dampfmaſchinenkraft ſtark abpreßt, wodurch ſie ſo hart wird, daß ſie aufbewahrt und ſelbſt nach Oſtindien verſchickt werden kann; und in Holland wird die in dünnen Schichten auf Leinen aufgetragene Hefe an der trocknen Luft im Schatten ausgetrocknet und zu Pulver zerrieben aufbewahrt, aber ſie wird dabei nicht völlig waſſerfrei und büßt auch wirklich an Gährungsvermögen verhältnißmäßig ein. Durch Kochen mit Waſſer wird ihre Gährung erregende Eigenſchaft für einige Zeit aufgehoben, wenn das Kochen nur etwa 10 Minuten lang dauert, durch längeres Kochen geht ſie aber völlig verloren. Die Hefe verliert dieſelbe durch große Kälte, ferner durch Alkohol, welcher der Hefe vielleicht das nöthige Waſſer entzieht, ſo wie durch ſtark einwirkende chemiſche Agentien, z. B. Säuren, Alkalien ꝛc.

Aus dem Mehl der Getraidearten, vorzüglich des Roggens und des Weizens, wird das Brod bereitet, welches zu den gegohrnen Produkten gehört. Die Brodgährung iſt jedoch keine eigne Art der Gährung, ſondern aus der geiſtigen und ſauren Gährung zuſammengeſetzt. Wird Mehl mit lauem Waſſer zu einem Teige gemacht, ſo geräth derſelbe, vorzüglich in einer Temperatur von 15 bis 20 R. in Gährung, indem nehmlich ein Theil Stärkmehl unter Mitwirkung des Klebers in Gummi und Zucker verwandelt wird, welcher letzterer unter Entwicklung von Kohlenſäure und nach Pleiſchl auch von Waſſerſtoffgas (wodurch die von dem Kleber herrührende teigige Maſſe gehoben und porös wird, welches man aufgehen nennt) ſich in Alkohol verwandelt, ſo daß ſich aus dem, noch nicht ſauer gewordenen Brodteige 0,5 bis 1 Proc. Alkohol durch Deſtillation gewinnen laſſen. Läßt man dieſe Gährung längere Zeit fortdauern, ſo verſchwindet der geiſtige Geruch der Maſſe immer mehr, der Alkohol ſäuert ſich zu Eſſig, indem der Eſſiggeruch vorherrſchend wird, und der Teig heißt nun Sauerteig. Bleibt nun der Teig fortwährend in den der Gährung günſtigen Umſtänden, ſo geht er in Fäulniß. Es muß daher gleich nach Endigung der geiſtigen Gährung, welche man an der verminderten Entwicklung von Kohlenſäure, alſo an dem Einſinken des bis zum höchſten Punkte aufgegangenen Teigs erkennt, die jetzt eintretende ſaure Gährung unterdrückt werden, welches durch das Backen des in Brode von verſchiedener Geſtalt geformten Teigs im Backofen zu bewerkſtelligen iſt. Wollte man jedoch größere Maſſen von Teig auf dieſelbe Weiſe behandeln, ſo würde man ein ſehr ungleiches Produkt erhalten, indem die Gährung ſich an manchen Stellen ſchon der Fäulniß zuwenden würde, während ſie an andern Stellen kaum angefangen hätte; daher muß man mit dem Teige ein Ferment innig mengen, welches die Gährung in allen Theilen zugleich erregt und in gleichförmigem Gange erhält. Zu den feineren Brodarten wird dem Teige ſogenannte Oberhefe (Spundhefe), die beim Bierbrauen auf der Oberfläche der Flüſſigkeit ſich abſcheidet, zugeſetzt, wo der Teig nun ſchneller aufgeht und ein lockeres, mehr zertheiltes, leicht verdauliches und wohlſchmeckendes Brod gewonnen wird. Ähnliches ungeſäuertes Brod, in Geſtalt kleiner Kuchen, wird als Schiffsproviant in großen Mengen bereitet. Dem Teige aus Roggenmehl u. ſ. w. ſetzt man den vorerwähnten Sauerteig zu, wodurch der aus dem Stärkmehl und Zucker gebildete Alkohol ſich zum Theil ſchnell oxydirt, und in Eſſigſäure übergeht, und das Brod einen ſäuerlichen Geſchmack erhält, geſäuertes gewöhnliches Brod. Beim Brodbacken, welches in einem ungefähr bis auf 150° R. geheizten Backofen geſchieht, wird die in dem Brodteig enthaltene Luft beträchtlich ausgedehnt, das Waſſer in Dampf verwandelt, ſo daß das Brod beträchtlich an Umfang zunimmt und voller Höhlen und Augen wird. Zugleich werden Dämpfe von Alkohol oder Eſſigſäure entwickelt, welche mittelſt zweckmäßiger Apparate aufgeſammelt werden können. Die äußere der Hitze mehr ausgeſetzte Oberfläche des Brods iſt mehr oder weniger braungelb oder braun und wenn ſie mit Waſſer angefeuchtet war, glänzend (durch das gebildete und gelöſte Stärkgummi);

und die Beſtandtheile des Teigs erleiden eine ſolche Veränderung, daß ſie leichter verdaut und aſſimilirt werden können. Brod, welches friſch aus dem Ofen kommt, verbreitet einen eigenthümlichen, angenehmen Duft, welcher, wenn das Brod älter wird, nicht ferner bemerkbar iſt, auch geht mit der Zeit der angenehme Geſchmack verloren, welcher friſches Brod auszeichnet. Vogel hat in 100 Th. Weizenbrod 53,5 Stärkmehl, 20,75 Gliadin, das noch etwas Stärke enthielt, 18,00 Gummi, 3,60 Zucker, Kohlenſäure, Chlorcalcium und Chlormagneſium gefunden, ſo daß das Brod ungefähr ebenſoviel Gliadin enthält, als das Mehl, aber weniger Stärke, indem ein nicht unbeträchtlicher Theil derſelben in Gummi und Zucker verwandelt wurde. Das Gliadin (Kleber) hat aber ſelbſt eine bedeutende Veränderung erlitten, denn das Brod läßt ſich mit Waſſer weit gleichförmiger vermiſchen, als der Teig, und gibt auch damit keine ſo teigige Maſſe mehr. Nach Gannal (J. de pharm. 1833 Juin S. 324) bildet der Kleber im Brod eine Art netzförmiges Zellgewebe, welches ſich vom Stärkmehl durch Wirkung auf 80 R. erhitzter, mit Waſſer verdünnter Schwefelſäure abſondern läßt. Er ſoll während der Brodbereitung und ſelbſt während der Verdauung (?) keine Veränderung erleiden; bei erſterer aber über ſein dreifaches Gewicht Waſſer abſorbiren und dieß dann bei 55° wieder verlieren. Gutes Brod und Weitzenmehl muß nach Gannal ungefähr 50 PC. Stärkmehl, 17 PC. Kleber, 33 PC. Waſſer enthalten, und will man Brod mit Kartoffelſtärkmehl bereiten, ſo muß man jene Verhältniſſe möglichſt zu erreichen ſuchen, durch Zuſatz von Mehl, welches viel Kleber enthält. Zur Beförderung des Aufgehens oder Lockerwerdens des Brodes werden dem Teig oft verſchiedene Subſtanzen, wie kohlenſ. Alkalien, kohlenſ. Bittererde, Alaun, Weingeiſt, Rum ꝛc. zugeſetzt, die allerdings von Vortheil ſeyn können, wofern ein ſolcher Zuſatz nicht gewiſſe Gränzen überſchreitet, wo er für die Geſundheit von nachtheiligen Folgen werden müßte, in welcher Hinſicht man beſonders mit dem Alaun vorſichtig umzugehen Urſache hat. Derſelbe beſitzt nehmlich auch die Eigenſchaft, dem Brode ſelbſt aus ſchlechtem Mehl einen großen Grad der Weiße zu ertheilen und wird daher oft zu dieſem Zweck mißbraucht. Am unſchädlichſten dürfte ein Zuſatz von kohlenſ. Ammoniak befunden werden, welches ſich beim Backen des Brodes wieder verflüchtigt. In Frankreich und Belgien iſt in dem Weizenbrod ſogar Kupfervitriol gefunden worden. Zuweilen werden auch dem Brode zur Vergrößerung des Gewichts noch mancherlei Subſtanzen, wie Gyps, Kreide, Pfeifenthon ꝛc. zugeſetzt, welche Zuſätze ſich bei einer chemiſchen Unterſuchung finden laſſen.

Fel tauri. Ochſengalle.

Als Arzneimittel bedient man ſich nur allein der Galle aus der Gallenblaſe des Rindviehes, die man im Waſſerbade zur Dicke eines Extracts verdampft und an einem kalten Ort in gut verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt. Herberger (B. Repert. 49. S. 244) erhielt durch Eindicken der Ochſengalle in einer Porcellanſchale auf dem Sparherde ein ausgezeichnet ſchönes,

rein grünes Präparat. Es ſcheint daher die gleichzeitige Erwärmung aller Flüſſigkeitsſchichten, wie man ſie im Waſſerbade erzielt, nicht nothwendig auch die größte Schönheit der Extracte zu bedingen. Die friſche Galle iſt eine hellbraune, ins Grünliche ziehende, gewöhnlich ziemlich dicke, leicht ſchäumende Flüſſigkeit, von einem eignen widrigen Geruch und einem bitteren, hintennach etwas ſüßlichen Geſchmack. Sie läßt ſich ſehr gut mit Waſſer und Alkohol verdünnen, reagirt weder ſauer, noch alkaliſch, brauſt auch nicht mit Säuren auf, geht aber, einer mäßigen Wärme ausgeſetzt, ſchnell in Fäulniß über. Beim Verdunſten und Eindicken nimmt ſie eine rein grüne Farbe an; ihr ſp. G. iſt 1,026. Die eingedickte Galle läßt ſich, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahren, hat aber ihren frühern Geruch eingebüßt, ohne jedoch ihre Auflöslichkeit in Waſſer verloren zu haben. Aus der friſchen Galle ſcheidet ſich in der Ruhe ein durch Gallengelb gefärbter Schleim aus, und, aus einem verſchloſſenen Gefäße deſtillirt, gibt ſie eine farbloſe Flüſſigkeit, welche vorzüglich in dem Falle, wenn die Galle, ehe ſie deſtillirt wurde, einige Tage alt war, einen ſtarken Geruch nach Moſchus zeigt, ſchwach alkaliſch reagirt und einfach kohlenſaures Ammoniak enthält. Säuren ſcheiden aus der Galle einen reichlichen Niederſchlag aus, der nach Berzelius eine eigene Subſtanz (Gallenſtoff) iſt; verdünnte Eſſigſäure fällt aber nur Schleim und Farbſtoff und gibt ſelbſt bei Überſchuß keine weitere Trübung. Die Salpeterſäure bildet, direct der Galle zugemiſcht, die Niederſchläge, welche die Säuren überhaupt hervorbringen, färbt ſie übrigens dabei grün, dann blau, violet, roth und gelb, daher die Salpeterſäure als Reagens auf die Galle angewendet wird. Kali- und Natrumlöſung bewirken keine Niederſchläge in der Galle; von Metallſalzen wird dieſe aber mehr oder weniger reichlich gefällt, ſo wie auch von Gallustinctur. Die Beſtandtheile der Ochſengalle ſind nach L. Gmelin und Fr. Tiedemann (die Verdauung nach Verſuchen Heidelberg und Leipzig 1826) 91,51 Waſſer und 8,49 feſte Stoffe und zwar ein flüchtiger moſchusartig riechender Stoff, Gallenfett, Gallenharz, Gallenſäure, Gallenasparagin, Gallenzucker oder Pikromel, Gallenbraun oder Gallengelb, dann noch Gliadin, Schleim der Gallenblaſe, Käſeſtoff mit Speichelſtoff vermiſcht, eine eigene ſtickſtoffhaltige Subſtanz mit gelber Farbe, Fleiſchextract, eine nach Urin riechende Subſtanz, doppelt kohlenſaures Natrum und kohlenſaures Ammoniak, eſſigſaures Natrum, endlich fettſaure, ſchwefelſaure, ſalzſaure und phosphorſaure Salze. Von dieſen Beſtandtheilen machen das Harz und der Zucker die hauptſächlichſten aus, und das erſtere ſcheint durch den letzteren in Waſſer aufgelöſt zu ſeyn. Das Gallenſüß, das Pikromel wird erhalten, wenn man Galle mit Bleieſſig fällt, das Filtrat mittelſt Schwefelwaſſerſtoff vom Bleioxyd befreit, abermals filtrirt, zur Syrupsdicke einengt und der Kryſtalliſation überläßt; die nach mehreren Tagen erhaltenen Kryſtalle werden ſodann durch Preſſen zwiſchen Fließpapier, wiederholtes Löſen in Waſſer und Kryſtalliſiren gereinigt. Das mit Bleieſſig gefällte, etwas pikromelhaltige Gallenharz kann man, in Waſſer zertheilt, durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzen, das Filtrat verdampfen, die aus der ſehr ſauren Flüſſig-

keit ſich abſcheidende extractartige Maſſe mit Alkohol ausziehen, aus dem alkoholhaltigen Auszug durch Waſſer das Gallenharz fällen und durch Verdampfen des Filtrats eine neue Menge Gallenzucker darſtellen, der, wie oben, zu reinigen iſt. Das Pikromel kryſtalliſirt in faſt weißen, undurchſichtigen, warzenförmig gruppirten Körnchen, oder bildet eine gelblich durchſcheinende zähe Maſſe, iſt luftbeſtändig, geruchlos, von ſtarkem, anhaltend ſüßem, dann reizendem, Süßholz ähnlichem, zuletzt bitterem Geſchmack, und neutral, ſchmilzt in der Wärme leicht, läßt ſein Kryſtallwaſſer fahren und wird ſodann bei ſtärkerer Erhitzung unter Entwicklung ammoniakaliſcher Dämpfe zerſetzt. Durch Salpeterſäure wird es in eine harzartige Maſſe umgewandelt; auch durch Salzſäure verwandelt es ſich in eine bittere, öl- und harzähnliche Maſſe. In Waſſer iſt es ſehr leicht löslich, die concentr. Löſung iſt ſyrupsdick und gibt auf Zuſatz von ſtarker Salpeterſäure dichte weiße Flocken, wird aber weder durch die übrigen Säuren, noch durch Alkalien, Metallſalze, Gerbſtoff oder Gallustinctur gefällt. Beim Vermiſchen der Auflöſung des Gallenzuckers mit Eiſenchlorid ſetzen ſich daraus beim Erhitzen rothbraune Flocken ab. — Das Gallenharz hat eine blaßbraune Farbe, iſt in der Kälte brüchig, wird in der Wärme weich und zäh, ſchmeckt ſehr bitter, löſt ſich in Alkohol und wäſſerigen Alkalien leicht auf und iſt die Urſache des bittern Geſchmacks der Galle. Das 2fach kohlenſaure Natrum ſoll daran zu erkennen ſeyn, daß, wenn die Galle in einem Deſtillationsgefäß gekocht, und die Dämpfe in Kalkwaſſer aufgefangen werden, dieſes getrübt wird, ſo wie daß zur Galle geſetzte verdünnte Schwefelſ. damit Glauberſalz erzeugt. Da aber die Galle mit Säuren nicht aufbrauſt, ſo ſcheint das Natrum darin an den Gallenſtoff (Harz und Pikromel) gebunden zu ſeyn und erſt durch ſtarke Säuren getrennt werden zu können.

Berzelius (Jahresb. 7. S. 319) bezweifelt, daß alle vorhin aufgeführten Stoffe wirklich ſchon gebildet in der Galle enthalten ſind, und glaubt vielmehr, und ſicher mit Recht, daß die meiſten derſelben durch die Einwirkung der Reagentien auf einen oder einige Beſtandtheile der Galle, deren Zuſammenſetzung ſo leicht verändert wird, erzeugt worden ſind. Bei einer Analyſe, die derſelbe ſchon vor vielen Jahren anſtellte, wo aus der von dem Gallenblaſenſchleim befreiten Galle durch Säuren eine harzartige Subſtanz gefällt wurde und in der ſauren Flüſſigkeit nur Fleiſchextract und Salze zurückblieben, glaubte er zu finden, die Galle habe eine ganz einfache Zuſammenſetzung, es ſeyen nehmlich die eiweißartigen Beſtandtheile des Bluts in eine eigene Subſtanz verwandelt worden, die, wie jene, die Eigenſchaft hätte, von Mineralſäuren, nicht aber von Eſſigſäure, gefällt zu werden; wobei die Flüſſigkeit, worin dieſe Subſtanz aufgelöſt war, faſt von gleicher Natur mit der wäre, worin das Eiweiß und der Faſerſtoff im Blute aufgelöſt ſind. Aus der Verbindung mit Schwefelſäure konnte dieſe Subſtanz durch Digeſtion mit kohlenſaurem Baryt wieder erhalten werden, wobei ſie mit ihren vorigen Eigenſchaften wieder in Waſſer auflöslich wurde. Berzelius nannte ſie Gallenſtoff. Gmelin und Thiedemann halten dieſen Gallenſtoff für eine Zuſammenſetzung

aus Gallenharz, Farbſtoff, Gallenzucker, Asparagin, Gallenfett, Fettſäuren und eſſigſaurem Baryt. Es läßt ſich aber nicht wohlannehmen, daß ſo verſchiedene organiſche Stoffe ſich mit einander vereinigen, um einen einzigen Stoff von ſo beſtimmten Karakteren hervorzubringen, wie der iſt, welcher mit Schwefelſäure und andern Mineralſäuren Harz bildet und von Eſſigſäure nicht gefällt wird; und wie ſollten die Fettſäuren in eine ſolche Verbindung mitfolgen, da doch ihre Verbindung mit Baryterde unauflöslich iſt? Den Barytgehalt hat Berzelius als richtig gefunden; aber nicht allein Baryterde, ſondern auch Kalkerde und Bleioxyd, womit man die Schwefelſäure wegnimmt, verbinden ſich mit der Subſtanz, die jene verläßt, und löſen ſich damit in Waſſer auf, wenn nicht die Digeſtion mit einem Überſchuß der Baſe zu lange fortgeſetzt wird, wodurch ſich eine unauflösliche Verbindung bildet, und es iſt hier keine Säure, ſondern der thieriſche Stoff, der die Baſe auflöſt. — Peretti (Ph. Centr. Bl. 1835 S. 182) hat bei einer neuen Analyſe der Ochſengalle folgende Beſtandtheile derſelben gefunden: Gelben Farbſtoff, der ſich durch eine Beize auf Zeugen befeſtigen läßt; eine andere gelbbraune Subſtanz (dem Extractabſatz ähnlich); eine bittere Subſtanz, die ein Alkaloid zu ſeyn ſcheint; Fettſäuren, Choleſterine; ein Harz; eine ſüße, der Kryſtalliſation fähige Materie; Natrum; endlich eine noch nicht genau beſtimmte Subſtanz. — Wird nach deſſen Angabe die mit etwas Waſſer verdünnte Galle mit Thierkohle bis zur Entfärbung der Galle behandelt, ſo werden die färbenden und bittern Beſtandtheile von der Kohle gebunden und die Galle erſcheint farblos und beſitzt nun einen ſüßlichen eckelhaften Geſchmack. Kochender Alkohol nimmt dann aus der vorher mit Waſſer ausgewaſchenen Kohle die färbenden und bittern Stoffe wieder auf; wird von der mit etwas Waſſer verſetzten alkoholiſchen Auflöſung der Alkohol abdeſtillirt, ſo ſondert ſich aus der rückſtändigen Flüſſigkeit ein dunkelgelber, ſtark bitter ſchmeckender Niederſchlag ab, der ſich in Äther auflöſt und eine Verbindung aus Bitterſtoff mit Farbſtoff darſtellt. Aus der Flüſſigkeit, welche von dieſem Stoff getrennt worden, ſcheidet ſich beim Verdunſten ein grauer, körniger Bodenſatz ab, und wenn ſie völlig zur Trockne gebracht wird, ſo bleibt ein klebriger, dunkelgelber, an der Luft Feuchtigkeit anziehender Rückſtand, der bei Behandlung mit kaltem Alkohol eine körnige, weißgraue, im Waſſer unlösliche, anfangs geſchmacklos ſcheinende, ſpäter aber eine unerträgliche Bitterkeit entwickelnde Subſtanz zurückläßt. Dieſer Körper iſt in Äther und heißem Alkohol löslich, die Löſungen reagiren auf Curcumä etwas alkaliſch und geben bei freiwilliger Verdunſtung gelbliche kryſtalliniſche Abſätze. Säuren ſcheint er aber nicht zu neutraliſiren, obgleich die Auflöſung deſſelben in Säuren durch Abdampfen kryſtalliniſche Verbindungen geben ſoll. Das was kalter Alkohol aus der oben erwähnten klebrigen Subſtanz auflöſt, bleibt nach dem Verdunſten des Alkohols als eine klebrige, gelbbraune Materie zurück, die ſich in verdünnter Schwefelſäure theilweis zu einer bittern Flüſſigkeit auflöſt, aus welcher Löſung kohlenſ. Kali einen dem in kaltem Alkohol ungelöſten Theile ganz ähnlichen Niederſchlag erzeugt.

In der entfärbten Galle bleiben die andern Beſtandtheile derſelben aufgelöſt zurück. Wird ſie zu einer ſyrupähnlichen Flüſſigkeit gebracht und dann mit Äther behandelt, ſo nimmt dieſer die Fettſäuren auf. Das Gallenharz wird erhalten, wenn man die entfärbte Galle zur Honigconſiſtenz abraucht, ſie dann mit ſiedendem Waſſer behandelt, wo eine weiche weiße, dem Maſtix ähnlich riechende Subſtanz ungelöſt zurückbleibt, welche ſich durch kalten Alkohol in zwei verſchiedene Harze trennen läßt. Das Natrum läßt ſich abſcheiden, wenn man die Galle in Alkohol löſt, einige Tropfen Schwefelſäure zuſetzt, das Gemiſch wohl umſchüttelt und es dann ruhig hinſtellt, wo ſich Glauberſalz abſondert. Es wird aber mehr von dieſem Salz erhalten, wenn man die bereits mit Schwefelſäure verſetzte Löſung mit Waſſer verdünnt, den Alkohol abdeſtillirt, in die rückſtändige Flüſſigkeit verdünnte Schwefelſäure gießt, ſolche von dem entſtehenden zähen Niederſchlag abfiltrirt, mit kohlenſaurer Kalkerde ſättigt, aufs neue filtrirt und zum Erkalten hinſtellt. Es ſetzt ſich jetzt eine beträchtliche Menge Glauberſalz ab. Der erwähnte Niederſchlag im Waſſer gelöſt, die Löſung mit kohlenſ. Kalk geſättigt, zur Extractdicke verdampft und mit Alkohol ausgezogen, gibt an dieſen eine ſüße Subſtanz an und hinterläßt Gyps mit einer kleinen Menge Glauberſalz vermengt. Die ſüße Subſtanz bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols zurück, iſt aber noch nicht völlig von aller Bitterkeit frei. Wird das Gallenſüß der Wirkung des elektromotoriſchen Apparats ausgeſetzt, ſo daß der Platindraht des negativen Pols in die Auflöſung des Gallenſüßes, der poſitive in deſtill. Waſſer geht, ſo trübt ſich das Waſſer des poſitiven Pols nach 4 Stunden und erlangt einen ſüßen Geſchmack; die Flüſſigkeit am negativen Pol reagirt auf Curcumä und iſt, obgleich immer noch ſüß, doch von bittererm Nachgeſchmack, als früher. Die Flüſſigkeit am poſitiven Pol klärt ſich in der Ruhe und ſetzt etwas Stearinſäure ab; von dieſer getrennt, hinterläßt ſie dann beim Abdampfen eine weiße, ſich an den Wänden anhängende Subſtanz. Die wäſſerige Löſung derſelben iſt ohne Wirkung auf Lakmus und ſchäumt beim Schütteln nicht. Mit Kalilauge gemiſcht, ſchäumt ſie dann wie Seifenwaſſer. Es ſcheint demnach, daß das Gallenſüß ſich auf gewiſſe Weiſe als Säure verhalte und einen Theil des Natrums in der Galle an daſſelbe gebunden ſey, daher die Galle ihr Vermögen, beim Schütteln zu ſchäumen, nicht allein den ſeifenartigen Verbindungen des Natrums mit den Fettſäuren, ſondern zum großen Theil dieſer Verbindung mit dem Gallenſüß, welche dieſelbe Eigenſchaft zeigt, verdankt. Durch Einwirkung von concentr. Salpeterſäure auf die von Farb- und Bitterſtoff befreite Galle bildete ſich ein adſtringirender Bitterſtoff, der von anhängender Salpeterſ. ſauer war. Die von dieſem Stoff getrennte Flüſſigkeit zur Extractdicke verdunſtet und das Extract wieder in Waſſer aufgenommen, hinterläßt ſalpeterſaures Natrum, noch mit organiſcher Subſtanz verbunden; letztere ſcheint mit **Gmelins Taurin** identiſch zu ſeyn.

Ferrum. Eiſen.

Das Eiſen iſt eins der älteſten Metalle und kommt in allen drei Naturreichen vor. Nächſt dem Aluminum, Calcium und Kieſel iſt es das am allgemeinſten verbreitete Metall; es iſt indeß im gediegenen Zuſtande nur ſelten anzutreffen; das meiſte gediegene Eiſen, welches vorkommt, iſt dasjenige, welches ſich in den aus der Luft gefallenen ſogenannten Meteorſteinen befindet. So fand Pallas in Sibirien eine 1600 Pfund ſchwere Eiſenmaſſe, und die in Südamerika am Paranaſtrom aufgefundene wird auf 80,000 Pfund geſchätzt. In Nordamerika, im Diſtricte Washington des Staates Miſſouri, iſt vor Kurzem ein Berg von gediegenem Eiſen entdeckt worden, von ſo ungeheuerer Größe, daß nach Froriep's Notizen rc. 1824 B. 7. S. 266 alle Länder damit verſehen werden könnten. Auch in Achen wurde im Jahr 1762 unter dem Straßen-Pflaſter eine über 74 Centner ſchwere Eiſenmaſſe gefunden, von der man ebenfalls vermuthet, daß ſie meteoriſchen Urſprungs ſey. Am gewöhnlichſten findet ſich das Eiſen als Eiſenoxyd im Eiſenglanz, Rotheiſenſtein, als Eiſenoxydhydrat im Brauneiſenſtein und ſeinen vielfältigen Modificationen, als Eiſenoxyduloxyd in verſchiedenen Foſſilien, und es gibt nur wenige Steinarten, die nicht mehr oder weniger davon enthalten. In großer Menge trifft man auch das Eiſen mit Schwefel verbunden an, wie im Magnetkies, Schwefelkies und mehreren vielfältig zuſammengeſetzten Schwefelmetallen; mit Kohle verbunden, kommt es im Graphit vor; endlich iſt es in Verbindung mit mehreren Säuren als Oxydul und Oxydſalz gefunden worden. Die meiſten Pflanzen und viele thieriſche Theile enthalten eine geringe Menge Eiſen; man trifft es jedoch darin viel häufiger an, als Mangan und Kupfer.

Diejenigen Mineralien, welche das Eiſen in ſolcher Menge und in ſolcher Form enthalten, daß es daraus mit Vortheil ausgeſchmolzen werden kann, heißen Eiſenerze. Dieſe Erze werden, wenn es nöthig iſt (wenn ſie nehmlich Arſenik und Schwefel enthalten), geröſtet, dann gröblich zerſtoßen, mit Kohle und einem das Schmelzen der Erze befördernden Zuſchlage von Kalk, Thon u. ſ. w. — je nachdem es ihr Muttergeſtein erfordert — ſchichtweiſe in einem Hochofen (Schachtofen) eingelegt und vor dem Gebläſe eingeſchmolzen. Je nachdem die Kohlen niederbrennen, ſenkt ſich die Maſſe; man erſetzt das Niedergeſunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf dieſe Weiſe kann ein ſolcher Hochofen Tag und Nacht im beſtändigem Gange ſeyn. Gewöhnlich werden mehrere dieſer Erze mit einander gemengt, weil ein ſolches Gemenge leichtflüſſiger wird und ein beſſeres Eiſen gibt. Als Gangart enthalten ſie gewöhnlich Thonerde, Kieſelerde und Kalkerde. Man ſetzt ihnen aber noch Kalkſtein oder dieſen und Thon zu, theils als Flußmittel, um die Erdarten (Quarz), welche ſich im Erze befinden und die Vereinigung des reducirten Eiſens hindern würden, zu verglaſen, theils als Abſcheidungsmittel verſchiedener fremder Stoffe, die das ausgeſchmolzene Erz verunreinigen würden. Die beſten Eiſenerze kommen im Urgebirge vor;

die Erze der jüngern Formation liefern immer ein Eiſen von geringerer Güte. Das reinſte Eiſen wird aus einem Erze, welches rother Glaskopf heißt, durch Glühen mit Kohle erhalten. In der hohen Temperatur, die in dem Hochofen ſtatt findet, wird das Eiſenoxyd von der Kohle reducirt, aber mit dem Eiſen werden zugleich mehr oder weniger andere reduzirbare Stoffe des Erzes, wie Kieſelerde, Alaunerde, Kalkerde und andere vorhandene Oxyde hergeſtellt, deren metalliſche Grundlagen ſich mit dem Eiſen verbinden, das auch zugleich eine größere oder geringere Menge Kohle aufnimmt und als eine leicht ſchmelzbare Maſſe, Roheiſen oder Gußeiſen genannt, auf den Grund des Ofens abfließt. Die Kalkerde und die erdigen Foſſilien, welche die Gebirgsart gebildet haben, ſchmelzen zu einer trüben, gefärbten Glasmaſſe, Schlacke genannt, die das am Boden des Ofens fließende Eiſen als eine beſondere, ebenfalls flüſſige Schichte bedeckt, und daſſelbe vor dem Zutritt der Luft ſchützt. Dieſe Schlacke, die ſich in weit größerer Menge und ſchneller, als das Eiſen, anſammelt, muß von Zeit zu Zeit durch eine am untern Theil des Ofens angebrachte und mit Sand verſtopfte Öffnung abgelaſſen werden. Wenn das geſchmolzene Eiſen ſeinen beſtimmten Platz am Boden des Ofens füllt, wird von der an der Seite des Heerdes befindlichen, zeither mit Sand umgebenen Öffnung der Sand weggenommen, und das Eiſen in eigne in Sand gebildete Formen herausgelaſſen, wo es erſtarrend Molden, Maſſeln oder ſogenannte Eiſengänſe bildet.

Das Roheiſen (Gußeiſen) iſt nun ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmaſſe ein mit Kohlenſtoff verbundenes Eiſen iſt, deſſen Eigenſchaften je nach der Art und dem Verhältniſſe dieſer beigemengten Stoffe abweichend gefunden wird. Im Allgemeinen zeigt das Gußeiſen ein blättriges oder körniges Gefüge, kryſtalliſirt zuweilen in Oktaëdern, iſt ſpecifiſch leichter als reines Eiſen (7,251), ſehr hart, daher ſtarken Klang beſitzend, iſt mehr oder weniger hellgrau in verſchiedenen Nüancen (das ſchwärzere enthält mehr Kohlenſtoff, das weißere weniger Kohlenſtoff als das graue), und ſein Bruch iſt nicht faſerig oder hakig, ſondern vielmehr feinkörnig; auch beſitzt es eine ſolche Sprödigkeit, daß es ſowohl kalt als warm unter dem Hammer in Stücke zerſpringt. Durch anhaltendes Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt kann es jedoch hämmerbar gemacht werden, wobei es gut iſt, zur Erhaltung der Form es mit einer pulvrigen Subſtanz, z. B. Kohle, Sand ꝛc. zu umgeben. Es iſt zwar ſehr ſtrengflüſſig, ſchmilzt jedoch bei ungefähr 130° Wedw. und läßt ſich dann in jede Form gießen. Im glühenden Zuſtande iſt es ſo weich, daß man es zerſägen kann, das Eiſen muß aber überall (außer wo die Säge durchſchneidet) aufliegen, ſonſt zerbricht es leicht vor Beendigung der Arbeit. Forſt (B. Repert. 44. S. 312) hat ein Verfahren beſchrieben, beliebige Einſchnitte in Gefäße von Gußeiſen machen zu können. Das Gußeiſen oxydirt ſich durch Hitze, durch Luft, auch in gewöhnlicher Temper., durch die Feuchtigkeit nicht ſo ſchnell, als reines Eiſen und hinterläßt bei der Auflöſung in verdünnter Schwefelſ. (wobei ſich mit dem Dampfe eines widrigriechenden Öls beladenes Waſſerſtoffgas, das zuweilen

auch mit Phosphor und Schwefelwaſſerſtoffgas verunreinigt iſt, entbindet), Kohle zurück. Salpeterſäure macht auf dem Gußeiſen einen ſchwarzen Flecken, löſt es unter Entbindung von Salpeter- und kohlenſ. Gaſe auf und läßt eine braune, weiche, beim Erhitzen wie Torf riechende, moderartige Materie zurück. Durch langes Liegen unter Waſſer wird das Roheiſen von der Kohlenſ. allmählig unter Abſcheidung einer graphitähnlichen Maſſe aufgelöſt. Beim nochmaligen Umſchmelzen des Roheiſens ſondert ſich auf der Oberfläche deſſelben während des Erkaltens Graphit ab, und zwar aus dem ſchwarzen mehr, als aus dem weißen; das fließende Roheiſen iſt ſpecifiſch ſchwerer, als das feſte, daher letzteres auf demſelben ſchwimmt.

Das Gußeiſen dient zu mehreren ſehr nützlichen, dauerhaften und reinlichen pharmaceutiſchen Gefäßen, Keſſeln, Töpfen, Tiegeln, Retorten ꝛc. Zu dieſen Geräthſchaften iſt das graue, gahre Gußeiſen das tauglichſte. In England bedient man ſich folgender einfacher Methode, um gußeiſernen Gegenſtänden einen ſchwarzen glänzenden Überzug zu geben, vermöge deſſen ſie nicht nur der Oxydation durch die Luft, ſondern ſelbſt dem Angriff durch ſchwache Säure ſehr gut widerſtehen. Man hängt ſie an einem, oben hakenförmig gebogenen Drahte auf und beſtreicht ſie mit einer ſo dünnen Schicht Leinöl, daß daſſelbe nicht abfließt und ſich nirgends in Tropfen oder Unebenheiten anſammelt, hängt ſie dann 8 bis 10 Zoll hoch über einem Holzfeuer auf, ſo daß ſie ganz in Rauch gehüllt ſind, und ſenkt ſie, wenn ſie auf dieſe Weiſe einem lebhaften Feuer ausgeſetzt geweſen, ſo weit herab, daß ſie den glühenden Kohlen ſehr nahe kommen, ohne jedoch dieſelben zu berühren. Nach 15 Minuten entfernt man die Gegenſtände und taucht ſie unmittelbar in kaltes Terpentinöl. Sollten ſie nach dieſer letzten Operation nicht Schwärze oder Glanz genug erlangt haben, ſo bringt man ſie neuerdings einige Minuten lang über die glühenden Kohlen und taucht ſie nochmals in Terpentinöl unter. Derſelbe Überzug läßt ſich auch auf Schmiedeeiſen anwenden, fixirt ſich jedoch auf dieſem nicht ſo gut, als auf dem Gußeiſen, ſo daß man ſeiner Wirkung in dieſem Falle nicht ſo ganz ſicher iſt.

Um das Roheiſen in reines geſchmeidiges Eiſen umzuwandeln, müſſen die fremden Beimiſchungen und die Kohle durch einen Oxydationsproceß entfernt oder wieder oxydirt werden, welches Verfahren man das Friſchen nennt. Dieſes geſchieht im Großen in einem Ofen mit einem vertieften Heerde, der die Einrichtung einer Schmiedeeſſe hat, in welchem das Roheiſen von allen Seiten mit Kohlen umgeben iſt, die durch ein Gebläſe lebhaft angeblaſen werden. Die erweichte Eiſenmaſſe wird nun mit großen, eiſernen Stangen, wie ein Teig, durchknetet und umgewendet, wobei ein lebhaftes Verbrennen auf der Oberfläche der Maſſe ſtatt findet, indem der Kohlenſtoff als kohlenſaures Gas und Kohlenoxydgas entweicht, die übrigen Stoffe aber ſich in Oxyde verwandeln und mit der Aſche des Brennmaterials die Friſchſchlacken erzeugen. Um alle Schlacke aus dem Eiſen zu entfernen, wird es in noch weichem Zuſtande auf einem Amboß mit einem großen Hammer, welcher durch Waſſer in Bewegung geſetzt iſt, durch ſtarke Schläge bearbeitet und entwe-

der ſogleich zu Stangen oder Stäben von verſchiedenen Dimenſionen ausgeſchmiedet, oder auch nur in Kolben geformt, die ſodann zwiſchen glatten Walzen zu Platten ausgeſtreckt werden können. Dieſes ſo behandelte Eiſen, welches nun den Namen Stabeiſen oder Schmiedeeiſen führt, enthält nur noch etwa ½ Proc. Kohlenſtoff und ungefähr ½ Tauſendtheil Kieſel und iſt daher als reines Eiſen anzuſehen. Das aus manganhaltigen Erzen dargeſtellte Stabeiſen enthält außerdem eine Portion Mangan, die aber die Güte des Eiſens nicht beeinträchtigt. Wenn die Eiſenerze Schwefel, Phosphor, Arſen oder Kupfer enthalten, ſo erhält das Eiſen Unarten, von welchen es ſich durch die größte Sorgfalt bei der Bereitung nicht befreien läßt, weil dieſe Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, ohne die gefriſchte Eiſenmaſſe ſelbſt zu verbrennen (indem ſie durch die ſtarke Verwandtſchaft zur größeren Eiſenmaſſe gegen die Einwirkung der Luft geſchützt werden). Enthält das Eiſen Schwefel, Arſen oder Kupfer, ſo bekommt es die Unart, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen, iſt aber kalt für Hammer, Feile und Meiſel weich und läßt ſich biegen, ohne zu brechen. Man nennt ein ſolches Eiſen rothbrüchiges Eiſen. Wenn es phosphorhaltig iſt, läßt es ſich weder kalt, noch warm hämmern, ja nicht einmal biegen, ohne zu zerſpringen, zeigt aber in allen Graden der Hitze Geſchmeidigkeit und kann darin, wie jedes andere Stabeiſen, behandelt werden. Man nennt es kaltbrüchiges Eiſen. Friſch angefeilt, hat es eine ſilberweiße Farbe; der Bruch iſt weiß mit glimmernden Körnern, und ſein ſpec. G. etwas größer als reines Eiſen. — Um möglichſt reines Eiſen aus Stabeiſen zu gewinnen, muß man Eiſenfeile mit ¼ ihres Gewichts ſchwarzen Eiſenoxydul ſorgfältig mengen, das Gemenge in einen heſſiſchen Tiegel legen, und mit einem Pulver von grünem Glaſe bedecken, oder am beſten mit einem Glaſe, welches man aus metallfreien Materialien ſelbſt bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet, in eine Eſſe geſetzt und eine Stunde lang der ſtärkſten Weißglühhitze überlaſſen wird. Chemiſch reines Eiſen im höchſt fein zertheilten Zuſtande erhält man, wenn über chemiſch reines Eiſenoxyd, welches in einer Glas- oder Porcellanröhre bis zum anfangenden Glühen erhitzt iſt, reines trocknes Waſſerſtoffgas geleitet wird, ſo lange, bis am andern Ende der Röhre kein Waſſer oder Waſſerdampf mehr, ſondern reines Waſſerſtoffgas erſcheint. Da bei derſelben Temperatur umgekehrt Waſſer durch glühendes Eiſen zerſetzt wird, ſo ſcheint dieſe reciproke Affinität vom Verhältniſſe der Stoffe abzuhängen; überſchüſſiges Waſſerſtoffgas erzeugt mit oxydirtem Eiſen Metall, während ein Gemenge von Waſſerdampf und überſchüſſigem Waſſerſtoffgas weiter geht; überſchüſſiger Waſſerdampf erzeugt mit metalliſchem Eiſen Oxydoxydul, und es bildet ſich ein Gemenge von Waſſerſtoffgas und überſchüſſigem Waſſerdampf.

Das Stabeiſen (geſchmeidige Eiſen) hat einen eigenthümlichen Glanz, eine weiße, ſich etwas in's Graue ziehende Farbe, je nachdem es mehr oder weniger rein iſt und ſein ſpec. Gew. beträgt 7,7. Das ganz reine Eiſen beſitzt eine beinahe ſilberweiße Farbe und ein ſp. G. von 7,8439. Auf dem

Bruche iſt es glänzend, faſerig und hakig, und ſein Gewebe ſcheint aus kleinen Körnern und Blättern zu beſtehen; ganz reines Eiſen iſt im Bruche ſchuppig, muſchlig und beinahe kryſtalliniſch. Überhaupt kommt das Eiſen öfters kryſtalliſirt vor; ſo ſind die eiſernen Verankerungen in den Hohöfen ſtets kryſtalliſirt. Berzelius (Jahresb. 13. S. 116) beſitzt einen ſolchen Eiſenſtab, auf deſſen Bruch ein Würfel von ungefähr 3 Linien Seite hervorſteht. Durch Schmieden und Walzen werden dieſe Kryſtalle ausgezogen, und ihr Gefüge zerſtört, wodurch das fadige oder ſehnige Gefüge des geſchmiedeten Eiſens entſteht. Es hat einen zuſammenziehenden Geſchmack und verbreitet, wenn es gerieben wird, einen eigenthümlichen Geruch. Seine Härte iſt ſehr groß, auch beſitzt es viele Elaſtizität; mit harten Körpern geſchlagen, gibt es Funken. Das Eiſen läßt ſich bei jeder Temperatur hämmern; ſeine Streckbarkeit wächſt mit Zunahme derſelben; zu ſo feinen Blättchen, wie Gold, Silber, Kupfer läßt es ſich jedoch nicht ſchlagen. Dagegen kann es in Fäden gezogen werden, die ſo fein wie Haare ſind. Man pflegt ſogar Perücken aus Eiſendraht zu machen. Nach Rinnmann kann ein Pfund Eiſen ungefähr eine ſchwediſche Meile lang ausgezogen werden. Mit Erhöhung d. Temp. wird das Eiſen weicher und dehnbarer, mit Erniedrigung derſelben aber härter und ſpröder; daher brechen eiſerne Wagenachſen im Winter leichter als im Sommer; daher ſpringen Flintenläufe im Winter am häufigſten. Eine äußerſt ſchätzbare Eigenſchaft des Eiſens iſt die, daß es ſich in der Weißglühhitze erweicht und ſich in dieſem Zuſtande mit andern eben ſo glühenden Stücken Eiſen durch ſtarke Hammerſchläge zuſammen in ein Ganzes verbinden läßt, welche Operation man das Schweißen, und den Hitzgrad, der dazu erforderlich iſt, die Schweißhitze nennt. Das Schweißen geſchieht gewöhnlich ſo, daß man die geglühten Enden des Eiſens, welche zuſammengeſchweißt werden ſollen, mit feinem Sande beſtreut, wobei der Sand mit dem in der Oberfläche oxydulirten Eiſen zu einem Glaſe zuſammenſchmilzt, welches das metalliſche Eiſen bedeckt und ſich, wenn die Enden zuſammengelegt und gehämmert werden, auspreſſen läßt, wobei die metalliſchen Oberflächen mit einander in Berührung kommen und an einander haften. Das Eiſen nimmt an den zuſammengeſchweißten Stellen eine kryſtalliniſche Textur an, welche nachher nicht durch Hämmern zerſtört wird. Deshalb bricht das Stück leicht von neuem zunächſt an der geſchweißten Stelle ab und zeigt daſelbſt auf der Bruchfläche kryſtalliniſche Textur. Beim Erhitzen läuft es mit verſchiedenen Farben an, die beim Stahl am deutlichſten hervortreten. Es ſchmilzt erſt in der heftigſten Weißglühhitze bei 158° Wedg.; iſt es auf dem Punkt zu fließen, ſo hat es das völlige Anſehen eines von einer lebhaften und glänzenden Flamme durchdrungenen verbrennlichen Körpers; es wirft dann eine große Menge lebhafter und glänzender Funken umher und verbrennt mit einer Art von Kniſtern. Es iſt ſehr feuerbeſtändig und verflüchtigt ſich ſelbſt in der großen, zu ſeiner Schmelzung erforderlichen Hitze nicht. Mit Kohlenſtaub vermengt, kommt es bei der Weißglühhitze zwar leichter in Fluß, nimmt aber dann ganz andere Eigenſchaften an und wird

dem Gußeiſen ähnlich. Das Eiſen wird vom Magnet gezogen, kann aber auch ſelbſt zum Magnet gemacht werden. Die natürlichen Magnete ſind Eiſenerze, die Eiſenoxydul enthalten.

Das Eiſen wird im fein gepulverten Zuſtande als innerliches Mittel angewendet; es kann aber nicht durch Stoßen, ſondern nur durch Feilen fein zertheilt werden. Man laſſe ſehr reines, weiches Eiſen mit einer feinen Feile zum feinſten Feilſtaub machen und reibe dieſen in einem eiſernen Mörſer zum unfühlbaren Pulver, das man durch Leinwand beutelt und in einem gut verſchloſſenen Glaſe aufhebt. Wegen der Schwierigkeit, das Eiſen in ein zartes Pulver zu bringen, glühte man ſonſt die Eiſenfeile in einem Tiegel, löſchte ſie im Waſſer ab und rieb ſie zu Pulver, welche Arbeit dann leichter von ſtatten ging. Allein das Eiſen wurde durch Waſſerzerſetzung und auch ſchon durch das Glühen in Oxydul verwandelt, ſo daß man ein größtentheils aus Oxydul beſtehendes Präparat erhielt. Das Pulver des reinen Eiſens (**Limatura Ferri alcoholisata, Ferrum pulveratum**) muß ein ſehr feiner, ſchwärzlichgrauer, metalliſch glänzender Staub ſeyn, der vor dem Zutritt der feuchten Luft ſorgfältig durch Aufbewahren in gut verſchloſſenen Gefäßen zu bewahren iſt, damit er nicht roſtet, was man ſogleich an der röthlichgelben Farbe, den matten Stellen, und an der etwas bräunlich gefärbten Löſung in Salzſäure erkennt. Seit mehreren Jahren wird durch den Handel ein ſehr feines metalliſch glänzendes Eiſenpulver aus Tyrol eingeführt, deſſen Bereitung jedoch noch ganz unbekannt iſt. Martius (B. Repert. n. R. 1 B. S. 352) erhielt bei dem anhaltenden Gebrauch einer Chocolademaſchine, wo das an einer Stange befeſtigte Piſtill am andern Ende mit einem ſtarken Zapfen verſehen iſt, welcher ſich in einem eiſernen Ringe hin und her bewegt, ein Eiſenpulver, das ſich in einer eigenen Vorrichtung geſammelt hatte, und durch Sieben und Abſchlagen auf einen hohen Grad der Feinheit gebracht werden konnte, ſo daß es wahrſcheinlich wird, jenes aus Tyrol kommende Eiſenpulver werde auf ähnliche Weiſe erhalten, durch eine Vorrichtung nehmlich, wo ſich vieleckige, eiſerne Stäbe in einem eiſernen Cylinder anhaltend hin und her bewegen, wodurch das Abreiben der feinern und gröbern Eiſentheilchen bewirkt werden kann. Die käufliche Eiſenfeile, von gewöhnlichen Eiſenarbeitern verfertigt, iſt häufig mit Kupfer und Meſſingſtaub verunreinigt. Die Methode, die Eiſenfeile mit dem Magnet auszuziehen, liefert kein reines Eiſen; denn auch die Meſſing- und Kupferſtäubchen werden mechaniſch mit fortgeriſſen. Man darf daher Eiſenfeile nur von ſolchen Leuten kaufen, die, wie die Vogelbauerverfertiger, in reinem Eiſendraht arbeiten. Die reine Eiſenfeile löſt ſich in verdünnter Schwefelſäure und Salzſäure vollkommen auf, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Eine kupferhaltige Eiſenfeile gibt mit Salpeterſäure eine Auflöſung, die, im Überſchuß mit Salmiakſpiritus verſetzt, eine blaue Farbe annimmt. Iſt die Eiſenfeile mit Stahlfeile oder gepulvertem Roheiſen vermengt, ſo bleibt beim Auflöſen in Salpeterſäure eine kohlige Maſſe zurück. In trockner und warmer Luft bleibt das Eiſen unverändert, aber bei abwechſelnder

Wärme und Kälte, ſo wie in feuchter Luft läuft die Oberfläche deſſelben in kurzer Zeit an, ſich mit einem braunen oder gelben Überzug bedeckend, der unter dem Namen des Eiſenroſtes bekannt iſt und aus Eiſenoxydhydrat beſteht, das etwas Kohlenſäure, öfters auch Ammoniak aus der Atmoſphäre aufgenommen hat. Das Eiſen kann gegen den Roſt geſchützt werden, wenn es mit Zink in leitende Verbindung gebracht wird; ſo lange die Oberfläche des letztern rein bleibt und ungefähr $\frac{1}{20}$ von der des Eiſens beträgt, roſtet das Eiſen nicht. Man ſchützt auch das Eiſen dadurch, daß man es mit Firniſſen oder mit geſchmolzenem Cautſchuck überzieht oder es mit einem in Leinöl eingetauchten wollenen Lappen ſo lange reibt, bis ſeine Oberfläche trocken erſcheint. Durch Blauanlaufenlaſſen des Eiſens, durch Überſtreichen mit einem Gemiſch aus Baumöl und Spießglanzbutter (Brunciren, Bronziren), durch Verwahren in Kohlenſtaub wird das Roſten deſſelben gleichfalls verhindert. So ſchützt auch eine alkaliſche Flüſſigkeit Eiſen und die daraus gefertigten Waaren gegen den Roſt, wie ſchon Wetzlar (Schweig. Jour. für Ch. u. Ph. XLIX. S. 470) gezeigt hat und neuerdings wieder von Payen in Erinnerung gebracht wurde. Letzterer fand, daß es ſogar genügt, das Metall mit einer dünnen Schicht Kalilauge, die durch Tragantgummi verdickt iſt, zu beſtreichen. Neue Unterſuchungen führten ihn jedoch zu dem Reſultate, daß ſchwach alkaliſch reagirende Flüſſigkeiten auf der Oberfläche des Eiſens, indem ſie ſolche im Übrigen ſchützen, zu localen Oxydanhäufungen an gewiſſen Punkten Anlaß geben können. Schon lange pflegt man in den Manufakturen, wo polirte Stahlwaaren verfertigt werden, dieſe in Kalkwaſſer zu tauchen, um ſie vor dem Roſten während der Zeit, daß ſie in den Händen der Arbeiter ſind, zu ſchützen. Das Eiſen wird beim Zutritt der Luft ſchon in einer geringen Rothglühhitze oxydirt. Schon ehe es glüht, läuft die Oberfläche mit allerlei bunten Farben an und wird auf derſelben mit einer ſchwarzen, ſchuppigen Haut bedeckt, die ſich bei dem Klopfen mit dem Hammer trennt, ſpröde iſt und in einer ſtarken Hitze zu einer glaſigen, ſporöſen Maſſe zuſammenſchmilzt. Man nennt ſie Glühſpan, Hammerſchlag; ſie iſt Eiſenoxyd-Oxydul. In der Weißglühhitze brennt das Eiſen mit Umherſprühen leuchtender Funken, die Verbrennung hört in der Luft bald auf; wird aber der Zutritt derſelben durch einen Blasbalg verſtärkt, ſo verbrennt es gleich dem Zinn, Antimon und Wismuth mit dem glänzendſten Licht. Im Brennpunkte einer Glaslinſe beim Zutritt der Luft geſchmolzenes Eiſen ſprüht mit Ziſchen und Krachen der Funken weit von ſich. Das ſchönſte Schauſpiel dieſer Art gewährt die Verbrennung des Eiſens in Sauerſtoffgas, wozu ſich eine fein zugeſpitzte Uhrfeder am beſten eignet, an deren einem Ende man ein kleines Stückchen Feuerſchwamm anklebt, nach deſſen Anzünden man die Feder in das Sauerſtoffgas bringt und ſchwebend darin erhält. Man ſieht dann, indem die Flamme ſich der Feder mittheilt, dieſelbe glühend werden und mit einem ſo prachtvollen Lichte brennen, daß das Auge ſelbſt am hellen Tage den Glanz kaum vertragen kann. Unter Herumſprühen von Funken und feurigen Kugeln, die, wie ein Feuerregen, rings umher geſchleu-

tert werden, und wobei mehrere kleine Kügelchen in das Glas eingeſchmolzen werden, ſchmilzt das Eiſen und fällt in glühenden Tropfen nieder, die ziſchend unter demſelben noch eine Weile glühend bleiben. Das verbrannte Eiſen iſt durch Aufnahme von Sauerſtoff zu Oxyd-Oxydul geworden und ſtellt größtentheils hohle Kugeln dar, die zwar einen gewiſſen metalliſchen Glanz haben, auch noch vom Magnet gezogen werden, aber leicht zerbrechlich ſind und ſich zwiſchen den Fingern zu Staub zerreiben laſſen. Da ein Theil Eiſen durch die ſtarke Hitze, die bei dieſer Verbrennung entſteht, verdampft und dann zu Oxyd verbrennt, ſo findet man die innere Wand der Glocke mit gelbem Oxyd theilweiſe überzogen. Beim Feuerſchlagen werden Stahltheilchen durch die Reibung am Stein getrennt und auf die Temperatur gebracht, daß ſie an der Luft lebhaft verbrennen und ihre Entzündung dem Zucker ꝛc. mittheilen. Daher gibt nach Davy (Gilb. Ann. 17. 446) ein Feuerzeug im luftleeren Raum nur ſehr ſchwache Funken, von leuchtenden Steinſtückchen herrührend. Sehr fein zertheiltes (aus mit Alaunerde gemengtem Eiſenoxyd durch Waſſerſtoffgas reduzirtes) Eiſen entzündet ſich von ſelbſt in Berührung mit der Luft. — Unter ausgekochtem (luftfreiem) deſtillirtem Waſſer bei abgehaltener Luft erleidet das Eiſen keine Veränderung, wird aber oxydirt, wenn es, mit Waſſer bedeckt, der Luft ausgeſetzt iſt, indem es den vom Waſſer aus der Luft abſorbirten Sauerſtoff aufnimmt. Glühendes Eiſen in Berührung mit Waſſerdämpfen verwandelt ſich unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas in Oxyd-Oxydul. Bei Gegenwart ſolcher Säuren, die nicht ſelbſt leicht Sauerſtoff abtreten, zerſetzt das Eiſen ſchnell das Waſſer und verbindet ſich unter Waſſerſtoffgasentwicklung als Eiſenoxydul mit den Säuren. Durch erhitztes Vitriolöl, durch Salpeterſäure und andere Säuren, die den Sauerſtoff minder feſt halten, und in der Glühhitze durch ſalpeterſaure Salze, chlorſaure Salze, andere Oxyde und Sauerſtoff haltende Körper, bei der Weißglühhitze ſelbſt durch den Sauerſtoff der Alkalien wird das Eiſen in Oxyd verwandelt.

Das Eiſen verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 2 Verhältniſſen; die beiden Verbindungsſtufen ſind das Oxydul und das Oxyd. Das Oxydul bildet ſich beim Auflöſen des Eiſens in wäſſerigen Säuren, wo ſich durch Waſſerzerſetzung bei gewöhnlicher Temperatur ein Eiſenoxydulſalz erzeugt, aus welchem das Eiſenoxydul mit reinem Alkali als Hydrat gefällt werden kann. Dieſes ſtellt eine weiße, flockige Maſſe dar; aber es iſt unmöglich, daſſelbe zu waſchen und zu trocknen, ohne daß es durch den Sauerſtoff der Luft oder, wenn dieſe auch völlig ausgeſchloſſen iſt, durch den Sauerſtoff des Waſſers höher oxydirt wird. Es geht daher beim Trocknen ſchnell in Eiſenoxyduloxydhydrat und dann in braunes Eiſenoxydhydrat über. Wird es mit der darüberſtehenden Flüſſigkeit bis zum Kochen erhitzt, ſo verliert es ſein Hydratwaſſer und wird ſchwarz, ohne daß ſich jedoch Waſſerſtoffgas entwickelt, auch wenn alle Luft abgehalten iſt. Die Eiſenoxydulſalze ſind weiß oder blaßblau, nur wenig ins Grüne fallend, größtentheils in Waſſer löslich, haben erſt einen ſüßlichen, dann einen herben, tintenartigen Geſchmack, ent-

ziehen der Luft und vielen leicht desoxydablen Körpern den Sauerſtoff, wie z. B. den Gold- und Silberſalzen, welche metalliſch gefällt werden, und wandeln ſich in Oxyduloxyd- oder Oxydſalze um, unter Abſcheidung von Eiſenoxyd und baſiſchem Oxydſalz, wenn nicht überſchüſſige Säure vorhanden iſt, die alles Oxyd auflöſen kann. Nur bei völlig abgehaltener Luft bleiben ſie unverändert. Durch reine und kohlenſaure Alkalien werden ihre Löſungen weiß gefällt; der Niederſchlag geht, wie ſchon erwähnt worden, ſchnell ins Grüne über und wird zuletzt braun; überſchüſſiges Ammoniak löſt denſelben zum Theil auf, läßt ihn aber nach einiger Zeit, indem er ſich in Berührung mit Luft höher oxydirt, wieder fallen. Cyaneiſenkalium fällt die Eiſenoxydulſalze weiß; der Niederſchlag wird dann an der Luft ſchnell blau, während rothes Eiſencyankalium ſogleich einen dunkelblauen Niederſchlag damit hervorbringt. Gallusaufguß bringt erſt bei Einwirkung der Luft einen blauſchwarzen Präcipitat in dieſen Salzlöſungen hervor. Schwefelwaſſerſtoff fällt nur einige Oxydulſalze im völlig neutralen Zuſtande ſchwarz, der Niederſchlag verſchwindet jedoch beim Zuſatz einer Säure (ſ. Acid. hydrothionic.). Derſelbe Niederſchlag entſteht auch durch Schwefelwaſſerſtoff-Ammoniak und iſt in einem Überſchuß des Fällungsmittels unauflöslich. Holzkohle mit Eiſenſalzlöſungen digerirt, ſcheidet das Eiſenoxydul aus. Vor dem Löthrohr mit Borax geſchmolzen, werden ſie in der äußern Flamme roth, in der innern grün, beim Erkalten verſchwindet aber die Farbe zum Theil oder ganz wieder. Das Eiſenoxydul iſt eine Verbindung von 1 At. Eiſen mit 1 At. Sauerſtoff. Berzelius fand es zuſammengeſetzt aus 77,62 Eiſen und 22,58 Sauerſtoff.

Eiſenoxyd-Oxydul. Mit dieſem Namen werden die Oxyde des Eiſens bezeichnet, die mehr Sauerſtoff, als das Oxydul, und weniger, als das Oxyd, enthalten und als Verbindungen des Oxyduls mit dem Oxyd nach verſchiedenen Verhältniſſen zu betrachten ſind. Das als Arzneimittel gebräuchliche **Ferrum oxydulatum nigrum (Oxydum ſerroſum nigrum, Aethiops minerale)**, ſchwarzes oxydulirtes Eiſen (ſchwarzes Eiſenoxydul, Eiſenmohr)) iſt ein ſolches Eiſenoxyd-Oxydul, das nach mehreren Methoden dargeſtellt werden kann. Es wurde dieſes Präparat zuerſt von Lemery dem Jüngern im Jahr 1735 bereitet. Nach deſſen Angabe übergießt man ganz reine Eiſenfeile in möglichſt flachen Gefäßen von Glas oder Porcellan mit ſo viel deſtillirtem Waſſer, daß dieſes etwa 1 Linie hoch über derſelben ſteht, bedeckt das Glas loſe mit Papier, rührt die Miſchung täglich einigemale mit einem Glasſtäbchen um und läßt ſie unter Erſetzung des verdunſteten Waſſers mehrere Monate ſtehen. Die Eiſenfeile wird ſich nach und nach in ein ſchwarzes Pulver verwandeln, das man durch Schlemmen mit Waſſer von der noch unveränderten Eiſenfeile abſondert, es möglichſt ſchnell über dem Feuer in einem eiſernen Gefäße ſtark austrocknet, oder, was beſſer iſt, es zuerſt zwiſchen vielfach zuſammengelegtem Fließpapier und dann bloß in gelinder Wärme trocknet und es nachher in einem verkorbten Glaſe aufhebt. Schneller erfolgt die Bereitung des Eiſenmohrs, wenn die Eiſenfeile

nach Döbereiners Angabe (Handbuch der pharm. Chemie S. 158) mit Waſſer nur befeuchtet und locker auf einander gehäuft in einem offenen Gefäße der Luft ausgeſetzt und ſtets mäßig feucht erhalten wird. Die Maſſe fängt bald an, ſich zu erwärmen, und der Proceß der Orydation geht raſch von ſtatten. Wenn die Temperatur der feuchten Maſſe abnimmt und zu der der Luft herabſinkt, ſo iſt der Proceß beendigt, worauf das Präparat, wie angegeben, geſchlemmt und möglichſt ſchnell getrocknet wird. Nach Hermbſtädt (Grundriß der Experimentalpharmacie 1793. 2 Th. S. 299) ſoll man Eiſenfeile in einem Tiegel zum Glühen bringen und auf das glühende Eiſen in kleinen Portionen Waſſer ſchütten. Es darf nicht eher eine neue Portion Waſſer eingetragen werden, bis die vorige völlig verraucht, und dadurch die abgelöſchte Eiſenfeile wieder ins Rothglühen gekommen iſt. So lange die Maſſe noch einen metalliſchen Glanz zeigt, wird die Arbeit fortgeſetzt, bis endlich Alles in ein mattes, ſchwarzes, leicht zerreibliches Pulver verwandelt worden iſt. Der oben erwähnte Hammerſchlag, wenn derſelbe von reinem Schmiedeeiſen kommt, kann, wenn er vorher im eiſernen Mörſer zum feinſten Pulver zerſtoßen und gebeutelt wurde, ebenfalls als Eiſenmohr dienen. Noch beſſer möchte ſich dazu aber das in hoher Temperatur durch Waſſerdämpfe orydirte Eiſen qualificiren, weil dieſes nicht nur reiner iſt, ſondern auch ſich leichter in Säuren auflöſt. Im Proceß der Darſtellung des Lemery'ſchen Präparats wird das Eiſen auf Koſten des Sauerſtoffs der Luft orydirt; ein kleiner Theil deſſelben orydirt ſich auf Koſten des Waſſers erſt dann, wenn das Eiſen durch die Berührung des früher entſtandenen Oryduls poſitiv electriſch geworden iſt, und es entwickelt ſich dann etwas Waſſerſtoffgas.

Die neuen Pharmacop. geben zur Darſtellung dieſes Eiſenpräparats gewöhnlich die zuerſt von Majault und dann von Jacquin verbeſſerte Vorſchrift, welche darin beſteht, das friſch gefällte und getrocknete Eiſenorydhydrat (ſ. Ferrum oxydatum fuscum) mit Leinöl oder Baumöl zu einem ſteifen Teig anzumachen und dieſen in einem bedeckten Schmelztiegel oder noch beſſer in einem (mehr hohen als weiten) mit einem Speckſtein- oder Kreideſtöpſel verſchloſſenen Medicinglaſe, welches in einem Tiegel ſteht und mit Sand umgeben iſt, ſo lange einer gelinden Glühhitze auszuſetzen, bis das Öl vollſtändig zerſtört iſt, und kein Rauch ſich mehr entwickelt. Nach dem Erkalten iſt die ſchwarze Maſſe zu zerreiben und auf die oben angezeigte Art aufzuheben. Das Eiſenoryd wird bei dieſer Behandlung durch den Waſſerſtoff und Kohlenſtoff des Öls partiell desorydirt und dadurch in Orydul oder vielmehr in Oryd-Orydul verwandelt. Das Präparat enthält zwar immer noch eine kleine Menge Kohle, eignet ſich aber wegen ſeiner ziemlich gleichförmigen Beſchaffenheit und, da es auch in Säuren leicht löslich iſt, recht gut zum mediciniſchen Gebrauch. Es darf aber bei dieſer Bereitung des Eiſenmohrs die Hitze nicht bis zum Weißglühen ſteigen, ſonſt wird das Eiſenorydul zu metalliſchem (Roh-) Eiſen reduzirt. Zweckmäßig iſt es auch, da die aus dem Öl abgeſchiedene Kohle zum Theil eingeäſchert wird, die obere, durch eine lichtere Farbe ſich charakteriſirende Schichte von dem Präparat zu trennen.

Apotheker Stieren zu Salzgitter (ſ. B. Rep. n. R. 5. B. S. 228) bereitete das Eiſenoxydul auf vorſtehende Weiſe durch Glühen des Gemengs aus Eiſenoxydhydrat mit Öl in einer Retorte. Nachdem letztere ſich ſo ziemlich abgekühlt hatte, wurde ſie aus dem Sandbad genommen, zerſprang aber nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf die Weiſe, daß ſich nur der Boden losriß, gleichſam, als wenn derſelbe abgeſprengt worden wäre und zwar an der Stelle, welche die Oberfläche des ſchwarzen Eiſenoxyduls berührte. Das Übrige der Retorte wurde weggenommen, und das Eiſenoxydul war noch mäßig warm. Als Stieren nach $\frac{1}{4}$ſtündiger Entfernung nach demſelben ſah, fand er es an mehreren Puncten ſtark rothglühend, und etwas von der rothglühenden Maſſe, zum Erkalten bei Seite gelegt, gab das ſchönſte rothbraune Eiſenoxyd wieder.

Vauquelin gab eine Vorſchrift zur Bereitung des Eiſenmohrs, die ſich auf die Theilung des Sauerſtoffs zwiſchen rothem Oxyde und metalliſchem Eiſen in der Glühhitze gründete, und die von Buchholz durch richtige Beſtimmung des Verhältniſſes beider Stoffe verbeſſert worden iſt. Man vermenge nach Buchholz aufs innigſte 39 Gewichtstheile reines rothes Eiſenoxyd mit 13$\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen reinſter fein gepulverter Eiſenfeile, ſtampfe das Gemenge in einem heſſiſchen Schmelztiegel, welcher davon ganz erfüllt wird, feſt ein, bedecke es mit einem genau paſſenden Deckel ſo, daß dieſer unmittelbar auf dem Gemenge im Tiegel ſelbſt liegt, und lege oben auf noch ein Ziegelſtück, das man unten an den Fugen mit Lehm verkittet. Den ſo zugerichteten Tiegel ſetze man in einen gut ziehenden Windofen, laſſe das Ganze darin 2 Stunden lebhaft roth oder ſchwach weiß glühen, nehme dann den Tiegel heraus, laſſe ihn erkalten, zerreibe hierauf den Inhalt, welcher eine zuſammenhängende, dunkelſtahlgraue Maſſe darſtellt, in einem eiſernen Mörſer zum feinſten Pulver und hebe es zum Gebrauch auf.

Krüger (B. Repert. 48. S. 268) bereitete den Eiſenmohr aus dem nach Daums Vorſchrift dargeſtellten kohlenſauren Eiſenoxydul auf die Weiſe, daß er ein ſtarkes Glas mit demſelben anfüllte, den zum Verſchluß dienenden Kork durchbohrte und ein zweiſchenkliches Glasrohr einkittete, wovon der 2te Schenkel mit Waſſer geſperrt war, hierauf das Glas in einen Tiegel ſetzte und ſo lange glühte, bis alle Luft-Entwicklung aufgehört hatte. Nach dem Erkalten fand ſich im Glaſe das zarteſte, ſchwärzeſte Eiſenpräparat.

Der Eiſenmohr beſitzt eine ſchwarze Farbe, wird vom Magnet angezogen und löſt ſich in den Säuren ohne die mindeſte Entwicklung von Waſſerſtoffgas auf. Das auf naſſem Wege bereitete iſt jedoch auflöslicher, als das durchs Glühen erhaltene. Hat das Präparat eine ins Röthliche ſich ziehende Farbe, oder iſt die Auflöſung in Salzſäure rothgelb oder ſafrangelb gefärbt, ſo iſt es mit Eiſenoxyd vermengt, oder dieſes waltet vielmehr vor. Gallusſaures Eiſenoxyd, welches ebenfalls eine ſchwarze Farbe beſitzt, läßt ſich dadurch vom Eiſenmohr unterſcheiden, daß es nicht vom Magnet gezogen wird; auch gibt es mit Säuren eine Auflöſung, aus der es kohlenſaure Alkalien wieder mit ſchwarzer Farbe ausſcheiden. Der Kupfergehalt wird, wie beim metalliſchen Eiſen, entdeckt.

Das Eiſenoxydoloxyd kommt in der Natur als Magneteiſenſtein vor. Liebig und Wöhler erhielten durch Auflöſen einer geſchmolzenen Maſſe aus kohlenſ. Natrum und weißen, ſchuppigen Eiſenchlorürkryſtallen in Waſſer ein kohlſchwarzes, ſich, wie Eiſenoxydoxydul, verhaltendes Pulver. In Salzſäure gelöſt, wurde es durch Alkalien als Hydrat dieſes Oxydoxyduls gefällt, welches ſich nicht zu Oxydhydrat umänderte. Es war ſtark magnetiſch. Derſelbe Niederſchlag wird erhalten, wenn Magneteiſenſtein bei Ausſchluß der Luft in Salzſäure aufgelöſt, und die Auflöſung mit Ammoniak gefällt wird. Dieſes ſchwarze Eiſenoxydoxydulhydrat iſt zum Arzneigebrauch beſonders zu empfehlen. Das Eiſenoxydoxydul wird durch Waſſerſtoffgas bei jeder Temperatur über ungefähr 400° zu Metall reduzirt; alſo bei derſelben Temperatur, bei welcher umgekehrt Waſſer durch glühendes Eiſen zerſetzt wird. Dieſe reciproke Affinität ſcheint vom Verhältniſſe der Stoffe abzuhängen; überſchüſſiges Waſſerſtoffgas erzeugt mit oxydirtem Eiſen Metall, während ein Gemenge von Waſſerdampf und überſchüſſigem Waſſerſtoffgas weiter geht; überſchüſſiger Waſſerdampf erzeugt mit metalliſchem Eiſen Oxydoxydul, und es bildet ſich ein Gemenge von Waſſerſtoffgas und überſchüſſigem Waſſerdampf. — Mit Säuren bildet das Eiſenoxydoxydul Salze, welche mehr oder weniger grün oder gelb gefärbt ſind und ſtark eiſenhaft ſchmecken. Sie verwandeln ſich durch Oxydation an der Luft im feſten Zuſtande langſam, in Waſſer aufgelöſt aber ſchnell in Oxydſalze unter Abſcheidung von baſiſchem Oxydſalz, während ſie von desoxydirenden Körpern (Schwefelwaſſerſtoff) in Oxydulſalze zurückgeführt werden. Das in dieſen Salzen enthaltene Eiſenoxydoxydul zerfällt durch geringe Veranlaſſungen in Oxyd und in Oxydul, beſonders wenn Materien auf dieſelben einwirken, die vorzugsweiſe mit dem Oxyd oder mit dem Oxydul verbindbar ſind. Sie werden gleich den Oxydſalzen durch Eiſencyankalium blau und durch Gallusaufguß ſchwarz gefällt, unterſcheiden ſich jedoch von denſelben dadurch, daß ſie mit Alkalien einen grünen Niederſchlag liefern und mit Cyankalium und mit rothem Eiſencyankalium einen blauen. Durch kohlenſaure Kalkerde werden die Auflöſungen derſelben bei dem Siedpunkte, wie Fuchs gezeigt hat, in ein baſiſches Oxydſalz zerlegt, welches niederfällt, während das Eiſenoxydulſalz aufgelöſt bleibt. Kohle abſorbirt die Eiſenſalze aller Art ſehr vollſtändig, ſobald nehmlich die Löſungen nicht ſtark ſauer ſind; zu Darſtellung eiſenfreier Präparate iſt daher Kohle ein ſicheres Mittel.

Klauer (Ann. d. Pharm. XLX. S. 129) hat eine Verbindung des kohlenſauren Eiſenoxydulhydrats mit Zucker dargeſtellt, in welcher ſich das Eiſenoxydul unverändert erhält. Man erhält daſſelbe, wenn man nach v. Bonsdorf dargeſtellten Eiſenvitriol (S. 241) in ausgekochtem Waſſer heiß auflöſt, die Auflöſung in eine Flaſche filtrirt und derſelben ſo viel von einer in luftfreiem Waſſer gemachten Löſung von kohlenſaurem Natrum zuſetzt, als zur Zerſetzung des Eiſenſalzes erforderlich iſt. Es ſetzt ſich ein völlig weißer, nur an der Oberfläche leicht grünlicher Niederſchlag ab. Man gießt die überſtehende Flüſſigkeit ab, bringt den Niederſchlag auf ein leinenes Colatorium,

wäſcht ihn ſchnell mit ausgekochtem Waſſer aus, bringt ihn dann in eine Abrauchſchale, ſetzt auf 1 Theil Oxydul 2 Theile Zucker zu, wodurch der Brei ſchnell dünnflüſſig und unter Entweichen von Kohlenſäure ſchwärzlich wird und dampft raſch zur Trockne ab. Das zurückbleibende ſchwärzlichgrüne Pulver wird als Ferrum carbonicum saccharatum aufbewahrt. Es enthält in 100 Theilen 4,375 Eiſenoxyd und 17,950 Eiſenoxydul. Der Zucker ſcheint mit dem Eiſenoxydul eine ähnliche Verbindung einzugehen, wie mit dem Bleioxyd und die verhinderte höhere Oxydation des Eiſenoxyduls kann nicht in der reducirenden Kraft des Zuckers geſucht werden, da der weit ſtärker reducirende Honig das Oxyd nicht zu Oxydul zu reduciren vermag.

Das Eiſenoxyd, Ferrum oxydatum rubrum, Oxydum ferricum, findet ſich ſehr häufig in der Natur und zwar rein als Eiſenglanz in ſtahlgrauen oder eiſenſchwarzen Kryſtallen, welche gerieben ein violetrothes Pulver geben, oder als Rotheiſenſtein, Blutſtein (Lapis haematites) in ſtrahlig- oder faſerig-kryſtalliniſchen und dichten Maſſen von braunrother Farbe, welche beim Reiben ein blutrothes Pulver geben und ein ſp. G. von 5—5,22 haben. Mit Waſſer verbunden, kommt es als Brauneiſenſtein vor, und die ſogenannten Sumpferze oder Ocher ſind meiſtens Eiſenoxydhydrate, enthalten aber noch Kalkerde, Kieſelerde und andere Stoffe mehr. Dann findet es ſich noch mit anderen Subſtanzen in ſehr vielen Mineralien und Steinen. Im reinen Zuſtande wird es erhalten, wenn man reine Eiſenfeile in einem Tiegel unter ſtetem Rühren ſo lange dem Glühfeuer ausſetzt, bis ſie vollkommen braunroth iſt und vom Magnete nicht mehr angezogen wird. Man zerreibt ſie dann aufs allerfeinſte und hebt das Pulver unter dem Namen adſtringirender Eiſenſafran, rothes Eiſenoxyd (Crocus martis adstringens, Ferrum oxydatum) auf. Ein ſehr ſchönes Oxyd von rothbrauner Farbe gibt das mittelſt Oxydation der Eiſenfeile durch Waſſer erhaltene Oxydoxydul (Aethiops martialis), nachdem es getrocknet iſt, durch ſtarkes Glühen im Tiegel. Erhält man Eiſenvitriol unter ſtetem Rühren über dem Feuer, bis alle Säure ausgeſchieden iſt, ſo bleibt ein rothes Eiſenoxyd zurück, der aber ſtets noch etwas Säure anklebt, die ſelbſt durch Waſchen nicht entfernt werden kann. Der Rückſtand von der Bereitung des Nordhäuſer Vitriolöls iſt von derſelben Beſchaffenheit (ſ. Acid. sulphuricum); er wurde ehemals, nachdem er mit Waſſer ausgeſüßt und wieder getrocknet worden war, als Arzneimittel angewendet. Nach der Preuß. Pharmacop. ſoll das zum Arzneigebrauch beſtimmte Eiſenoxyd (Ferrum oxydatum rubrum) durch Glühen eines Gemenges von 12 Theilen kryſtalliſirten ſchwefelſauren Eiſenoxyduls und 1 Theil Salpeters in einem Tiegel, bis die Dämpfe aufzuſteigen aufgehört haben, und die Maſſe vollkommen roth geworden iſt, dann durch nachheriges Auswaſchen und Trocknen des von allen ſalzigen Theilen befreiten rothbraunen Rückſtandes bereitet werden. Das künſtliche Eiſenoxyd iſt ein nicht magnetiſches bräunlichrothes Pulver, deſſen Farbe aber nach ſeinem Aggregatzuſtande bald heller, bald dunkler iſt, beim Erhitzen vorübergehend dunkler, oft ſchwarz wird und in Weißglühhitze einen Theil ſeines Sauerſtoffs fahren läßt. Glü-

hendes Eiſenoxyd wird mittelſt Waſſerſtoffgas zu Oxydul reduzirt, das pyrophoriſche Eigenſchaften beſitzt und an der Luft wieder zu Oxyd verbrennt. Es iſt geſchmacklos, in Waſſer unlöslich und nicht flüchtig, wiewohl es in Kratern mancher Vulkane in kryſtalliſirtem Zuſtande vorkommt, wo ſelbſt ſein Entſtehen, wie Mitſcherlich gezeigt hat, von dem ſublimirten Eiſenchloride abzuleiten iſt. Kryſtalliſirtes Eiſenoxyd fand auch Becquerel auf alten Eiſenſtücken, die faſt ganz in Roſt verwandelt waren. Es beſteht aus 1 At. Eiſen und 1½ At. Sauerſtoff oder, was gleich iſt, aus 1 Doppelat. Eiſen und 3 At. Sauerſtoff; 100 Theile deſſelben enthalten 69,34 Eiſen und 30,66 Sauerſtoff. Mit dem Waſſer bildet das Eiſen ein Hydrat, welches, wie ſchon erwähnt, natürlich vorkommt als Braun- und Gelbeiſenſtein in braunen oder gelben Tafeln und haarförmig kryſtalliſirt iſt, von 4,0 ſpec. Gew. Künſtlich wird es durch Zerſetzung des Eiſenchlorids oder ſchwefelſauren Eiſenoxyds mit einem Alkali dargeſtellt. Man löſe zu dem Ende eine beliebige Quantität reinen Eiſenvitriol in der 20 bis 30fachen Gewichtsmenge kochenden deſtillirten Waſſers auf und gieße zu dieſer Auflöſung unter beſtändigem Umrühren ſo lange eine filtrirte Auflöſung von einem kohlenſauren Alkali bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. (Da aber das Eiſenoxyd mit dem Kali eine Verbindung eingeht, ſo iſt es beſſer, einen kleinen Antheil Eiſenſalz unzerſetzt zu laſſen). Nachdem ſich der Niederſchlag abgeſetzt hat, wird die überſtehende Flüſſigkeit abgegoſſen, und der Präcipitat ſo oft mit kochendem Waſſer ausgewaſchen, bis die letzte Portion völlig geſchmacklos abläuft. Er wird nun auf dem Filtrum getrocknet und in einem verſchloſſenen Gefäße unter dem Namen Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis aperiticus, Hydras ferricus, Oxydum ferricum cum aqua, aufbewahrt. Aus dieſem Hydrat läßt die Bair. Pharm. durch einſtündiges Glühen in einem Schmelztiegel das reine Oxyd (Oxydum ferri) darſtellen.

Wenn ſchwefelſaures Eiſenoxydul mit einem kohlenſauren Alkali zuſammenkommt, ſo verbindet ſich die Schwefelſ. des Eiſenſalzes mit dem Alkali, die Kohlenſäure austreibend, und das in Freiheit geſetzte Eiſenoxydul, einen Theil der Kohlenſäure aufnehmend, fällt als unlösliches kohlenſaures Eiſenoxydul zu Boden. Während des Auswaſchens und nachherigen Trocknens verwandelt ſich aber das Oxydul durch Aufnahme von mehr Sauerſtoff aus der Luft allmählig in Oxyd, und faſt alle Kohlenſäure, die zum Eiſenoxyd keine oder eine nur unbedeutende Verwandtſchaft beſitzt, entweicht gasförmig, ſo daß das getrocknete Präparat gewöhnlich keine Spur von Kohlenſ. mehr beſitzt, daher auch gar nicht mehr mit Säuren aufbrauſt. Wird der Eiſenvitriol mit Salpeter geglüht, ſo erfolgt hier ſogleich die Umwandlung des durch das Kali des Salpeters von der Schwefelſäure abgeſchiedenen Eiſenoxyduls in Oxyd auf Koſten der Salpeterſäure; allein ein Hydrat kann auch dann nicht entſtehen, wenn die geglühte Maſſe mit W. gekocht und ausgewaſchen wird, indem die Bildung eines ſolchen nur im Moment des Ausſcheidens des Oxyds aus ſeinen Auflöſungen vor ſich geht. Das Eiſenoxydhydrat iſt ein gelblichbraunes, geſchmackloſes Pulver, welches im Feuer ſein

Hydratwaſſer leicht fahren läßt und dann ganz mit dem ferrum oxydatum rubrum übereinkommt, beim ſtarken Erhitzen ſodann verklimmt, ohne aber weiter an Gewicht abzunehmen. Das Eiſenoxyd iſt etwas leichter ſchmelzbar, als metalliſches Eiſen. Das Eiſenoxydhydrat wird von den Säuren, namentlich der Salzſäure, ſchnell und ohne Aufbrauſen aufgelöſt, während das geglühte reine Oxyd in den Säuren nur ſehr ſchwer auflöslich iſt. Den Namen Crocus martis aperitivus Stahlii hat es von Stahl erhalten, der dieſes Präparat aus ſeiner Eiſentinktur (Tct. mart. kalina Stahl.) durch Säuren niederſchlug. Die Affinität des Eiſenoxyds zu den Säuren iſt viel geringer, als die des Oxyduls. Die Eiſenoxydſalze bilden ſich beim Auflöſen des Eiſens in einer mit Salpeterſäure vermiſchten und erhitzten Säure, desgleichen beim Auflöſen des Oxyds oder Oxydhydrats in den Säuren und entſtehen übrigens auch beim Ausſetzen der Oxydul- und der Oxyd-Oxydulſalze an die Luft durch höhere Oxydation des darin enthaltenen Oxyduls, ſo wie beim Erhitzen mit Salpeterſäure. Die Eiſenoxydſalze ſind gewöhnlich braun oder gelb, manchmal weiß gefärbt, zum Theil in Waſſer löslich, von ſehr herbem tintenhaftem Geſchmack, zum Theil auch kryſtalliſirbar; durch Kochen mit viel Waſſer werden ſie in baſiſche und ſehr ſaure Salze zerſetzt, wovon erſtere gewöhnlich nicht oder nur ſchwer löslich in Waſſer ſind. Zinnchlorür, mehrere ſchwere Metalle, ſelbſt Silber in der Glühhitze, ſo wie andere leicht oxydable Stoffe, verwandeln ſie in Oxydulſalze, wie dieß auch vom Schwefelwaſſerſtoff geſchieht, deſſen Waſſerſtoff das Oxyd zu Oxydul reduzirt und den Schwefel als milchweißes Hydrat fallen läßt. Nach Fuchs (Schw. Journ. LXII. S. 194) kann man durch Zuſatz von reinem und fein pulveriſirtem Spatheiſenſtein die Eiſenoxydlöſungen in Eiſenoxydullöſungen verwandeln, indem das kohlenſ. Eiſenoxydul bei der Auflöſung das Eiſenoxyd vollkommen niederſchlägt. Von Alkalien werden die Eiſenoxydſalzlöſungen vollſtändig und mit braungelber Farbe gefällt. Aber die Niederſchläge ſind ſtets mit einem kleinen Antheil des Fällungsmittels verbunden, das ſich durch Auswaſchen nicht trennen läßt, und ſetzt man daſſelbe nicht bis zum Sättigungspunkt zu, ſo ſoll ſich ein baſiſches Oxydſalz niederſchlagen, ſo daß demnach auf naſſem Wege kein reines Oxyd zu erhalten ſey (Siehe jedoch oben). Roſe (Pogg. Ann. VII. 81) fand, daß alle in Waſſer lösliche organiſche Subſtanzen, die, wenn ſie einer erhöhten Temperatur ausgeſetzt werden, ſich gänzlich zerſetzen (z. B. Gallerte, Stärke, Gummi, Zucker, einige organiſche Säuren ꝛc.), die Eigenſchaft haben, die Fällung des Eiſenoxyds, auch anderer Oxyde, durch Alkalien zu verhindern, daß hingegen alle in Waſſer lösliche organiſche Subſtanzen, die ſich, ohne zerſtört zu werden, in hoher Temperatur vollſtändig oder größtentheils verflüchtigen (Oxal-, Eſſig-, Ameiſenſäure, Alkohol, Äther ꝛc.), dieſe Eigenſchaft nicht theilen, und daß, wenn ſie zu Eiſenoxdauflöſungen geſetzt werden, daſſelbe vollſtändig durch Alkalien gefällt werden könne. Schwefelblauſäure und Mekonſäure, ſo wie deren Salze, fällen die Eiſenoxydſalzlöſungen blutroth, Kaliumeiſencyanür dunkelblau, Cyankalium aber, wie reine Alkalien, braungelb als Oxydhydrat, während Kali-

umeiſencyanid nicht darauf reagirt. Gallustinctur bringt augenblicklich einen blauſchwarzen, und Catechugerbſtofflöſ. einen dunkelgrünen Niederſchlag hervor, ſelbſt bei großen Verdunſtungen der Salzlöſungen; ein ſehr empfindliches Reagens iſt ferner auch das bernſteinſ. Kali oder Natrum, welches die Eiſenoxydſalzlöſ. braunroth, ſo wie die benzoeſ. Alkalien, die ſie braun oder fleiſchfarben präcipitiren. Schwefelwaſſerſtoffſaures Ammoniak fällt die neutralen Eiſenoxydlöſungen ſchwarz, ohne, im Überſchuß zugeſetzt, den Niederſchlag aufzulöſen; dieſer verſchwindet aber auf Zuſatz von ſtärkern Säuren. In einer concentrirten arabiſchen Gummilöſung bringen Eiſenoxydſalze einen aus Eiſenoxyd und Gummi beſtehenden Niederſchlag hervor, der ſich durch Auswaſchen mit kaltem W. von aller Säure befreien läßt, und den Herberger (B. Rep. 48. S. 119) zur innerlichen Anwendung empfiehlt. Phosphorſaure und arſenikſaure Alkalien präcipitiren die Eiſenoxydſalze weiß. Vor dem Löthrohr werden ſie zu Oxydulſalzen reduzirt und grün gefärbt, oder ſie erſcheinen auch roth, je nachdem ſie in die innere oder äußere Flamme gebracht werden.

Das Eiſenoxyd und Eiſenoxydhydrat müſſen ſich in Salzſäure, ohne einen Rückſtand zu laſſen, zu einer braungelben Flüſſigkeit auflöſen, die Auflöſung darf von Chlorbaryum nicht gefällt werden, darf metalliſches Eiſen nicht verkupfern und muß, wenn die freie Säure mit Alkali neutraliſirt worden, von bernſteinſ. Natrum vollſtändig gefällt werden, ſo daß die von dem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit auf Zuſatz von kohlenſaurem Kali weder getrübt, noch niedergeſchlagen wird. Ein kleiner Antheil des Fällungsmittels den das Eiſenoxydhydrat und das aus demſelben dargeſtellte Oxyd enthalten dürfte, verdient jedoch in mediciniſcher Hinſicht keine weitere Beachtung.

Das Eiſen iſt auflöslich in allen bekannten Säuren; der Wirkung der Schwefelſ. auf daſſelbe iſt ſchon oben (ſ. **Ferrum sulphuricum**) gedacht worden. — Die Salpeterſäure greift, mäßig concentrirt, das Eiſen raſch an und gibt damit ſchnell viel Salpetergas. Salpeterſaures Eiſenoxydul entſteht aber nur dann, wenn die Salpeterſäure ſehr verdünnt iſt, oder indem man Eiſenoxydul in etwas ſtärkerer Säure auflöſt, welche Auflöſung aber nach Buchholz (Gehlens Journ. für Ch. u. Ph. 3. B. S. 715) nur durch anhaltendes Sieden der Miſchung erfolgt. An der Luft ſtehend, wird die Auflöſung unter Abſatz von gelbem baſiſchem Oxydſalz in ſalpeterſaures Eiſenoxyd verwandelt. Leichter erhält man das Oxydulſalz durch Zerlegung einer mit ſehr wenig kaltem Waſſer bereiteten ſchwefelſauren Eiſenoxydullöſung mit einer auf dieſelbe Weiſe bereiteten ſalpeterſauren Kalk- oder Baryterdelöſung durch Entfernung des Gypſes oder ſchwefelſauren Baryts mittelſt eines Filtrums und Kryſtalliſation der bei ſehr gelinder Wärme abgedunſteten Lauge. Das Salz erſcheint in hellgrünen Kryſtallen, welche in Waſſer leicht löslich, und durch Wärme leicht zerlegbar ſind und als äußerliches Mittel gegen Brandſchäden u. ſ. w. empfohlen werden. — Das ſalpeterſaure Eiſenoxyd wird bei der Behandlung des Eiſens mit ſtärkerer Salpeterſäure oder durch Auflöſen des Oxyds oder noch leichter durch Auflöſen des Eiſenoxydhydrats in der Salpeterſ. gebildet, die Auflöſung läßt beim Verdampfen einen brau-

nen, unkryſtalliſirbaren Rückſtand, doch ſchießt zuweilen auch aus der verdunſteten Auflöſung das Salz in 4ſeitigen Säulen an, die jedoch an der Luft ſchnell zerfließen, in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich ſind und beim Erhitzen die Säure verlieren, ſo daß erſt baſiſches Salz und dann reines Oxyd bleibt. Aus der geſättigten Auflöſung fällt beim Verdünnen mit viel Waſſer, ſo wie auf Zuſatz von wenig Alkali, ein baſiſches Oxydſalz zu Boden. Das ſalpeterſ. Eiſenoxyd iſt neuerdings gegen Diarrhö empfohlen worden und wird zu dieſem Behuf auf die Weiſe dargeſtellt, daß man 1½ Unzen in Stücke zerſchnittenen Eiſendraht in einem ſteinernen Topf mit 3 Unzen Salpeterſäure, die zuvor mit 15 Unzen Waſſer verdünnt iſt, übergießt, nach erfolgter Auflöſung die Flüſſigkeit filtrirt, mit 1 Drachme Salpeterſäure und ſo viel Waſſer verſetzt, daß das Ganze 30 Unzen beträgt. Dieſe Flüſſigkeit hat eine dunkelrothe Farbe, die durch Reflection des Lichts ſchwarz erſcheint; ſie ſchmeckt ſehr adſtringirend, aber nicht kauſtiſch (Annal. d. Ph. S. 114). Verbindet man die Auflöſung des Eiſens in Salpeterſ. mit der Löſung des kohlenſauren Kalis, bis der anfangs ſich bildende Niederſchlag wieder aufgelöſt iſt, ſo erhält man Stahls Eiſentinctur (Tinctura martis aperitiva Stahlii), die ſowohl von ſelbſt beim Hinſtellen an die Luft, als auch auf Zuſatz von Säuren Eiſenoxydulhydrat fallen läßt. — Die Salzſäure löſt das Eiſen leicht auf, es in Chlorür und mit Hülfe der Salpeterſäure in Eiſenchlorid verwandelnd (ſ. Chlor.). Eine ſonderbare Erſcheinung beobachtete Buchholz (am angef. Ort S. 704), als er eine Auflöſung des Eiſens in Salzſäure mit ätzendem Ammoniak fällte; es entwickelte ſich nehmlich dabei ein Geruch nach Phosphorwaſſerſtoffgas, ohnerachtet keine Spur einer Phosphorverbindung entdeckt werden konnte. Die andern Säuren wirken gleichfalls auf das Eiſen, damit Salze bildend, von denen die officinellen ſchon bei jeder beſondern Säure umſtändlicher beſchrieben worden ſind. Das bernſteinſaure und benzoeſaure Eiſenoxyd ſind in Waſſer faſt unauflöslich, werden aber von verdünnten Säuren ziemlich leicht aufgelöſt. Da das bernſteinſaure Manganoxyd in Waſſer leicht auflöslich iſt, ſo wird das bernſteinſ. und benzoeſ. Alkali als Scheidungsmittel dieſer beiden Metalle angewendet. Um ſchnell eiſenhaltige Waſſer zu bereiten, wird (Dingl. polyt. Jour. XLV. S. 77) empfohlen, mehrere Silberſtücke und Eiſenplatten abwechſelnd über einander zu legen, und dieſe Stäbe dann in Waſſer unterzutauchen; das Waſſer erhält einen eiſenartigen Geſchmack und eine gelbliche Farbe; auch zeigen ſich binnen 24 Stunden Flocken von Eiſenoxyd.

Das Eiſen hat große Verwandtſchaft zum Kohlenſtoff, mit dem es ſich in mehreren Verhältniſſen verbindet, die jedoch noch nicht genau ausgemittelt worden ſind. Das Roh- oder Gußeiſen enthält eine verſchiedenartig große Menge Kohlenſtoff und mehrere andere Beimengungen. Die höchſten Kohlenſtoffverbindungen des Eiſens erhält man durch trockne Deſtillation der pflanzenſauren Eiſenſalze, ſie werden aber bis jetzt nur für bloße Gemenge von Kohle und Eiſenoxydul angeſehen. Andere hohe Verbindungen des Kohlenſtoffs mit Eiſen liefern die Cyanverbindungen mit Eiſen und den Alkalime-

tallen, ſo wie das Berlinerblau, wenn ſie in verſchloſſenen Gefäßen geglüht werden; beide ſind ſchwarze Pulver, welche ſich bei ſehr geringer Hitze entzünden und wie Schwamm verbrennen.

Der Stahl (Chalybs) iſt ebenfalls mit Kohle verbundenes Eiſen, doch ſind zur Erzeugung von gutem Stahl immer kleine Beimengungen von Mangan, Kieſel, Phosphor, vielleicht auch Arſen ꝛc. nöthig. Nach Faraday und Stodart verbeſſert ein ſehr geringer Zuſatz von Rhodium oder Silber die Güte des Stahls außerordentlich, was Berthier auch von Chrom beobachtet hat. Der ausgezeichnete indiſche Stahl Wootz verdankt ſeinen Vorzug einer kleinen Menge Alumium und Kieſel, und der Meteorſtahl dem Nickel. Der Stahl wird auf verſchiedene Weiſe dargeſtellt; diejenigen Erze, welche Mangan enthalten, geben bei dem erſten Ausſchmelzen Stahl, und oft iſt bei dem Ausſchmelzen des Roheiſens Stahl damit vermengt. Das manganhaltige Roheiſen wird beim Friſchen ohne Zuſatz in Stahl, Friſchſtahl, Rohſtahl umgewandelt, indem man eine minder vollſtändige Oxydation eintreten läßt, als bei dem Eiſenfriſchen, ſo daß zwar die fremdartigen Metalle größtentheils oxydirt und als Schlacke abgeſchieden werden, jedoch ein Theil des Kohlenſtoffs unverbrennt beim Eiſen zurückbleibt. Gewöhnlich bereitet man den Stahl aus (manganhaltigem) Stabeiſen durch einen Proceß, welcher Cementation genannt wird. Hiezu werden dünne Eiſenſtangen in gut verkitteten Kaſten oder Tiegeln mit Kohlenpulver ſchichtweiſe eingelegt und 8—12 Tage im Zuſtande des Glühens erhalten, oder man leitet über die glühenden Eiſenſtangen einen langſam fortſchreitenden Strom von Kohlenwaſſerſtoffgas, aus welchem ſie ebenfalls den Kohlenſtoff aufnehmen. Das ſo in Stahl verwandelte Eiſen iſt mit Blaſen bedeckt und wird Brennſtahl, Cämentirſtahl genannt. Aus dem Brennſtahl bereitet man Gußſtahl dadurch, daß man in einem wohlzuverſchließenden Tiegel denſelben mit $\frac{1}{30}$ Kohlen- und $\frac{1}{30}$ Glaspulver ſchmilzt, wobei er wahrſcheinlich aus dem Glaſe Kieſel und Alumium aufnimmt. Weiß (Dingl. pol. Jour. XLVIII. 151) machte die Beobachtung, daß Stahl durch den Roſt ſehr an Güte gewinnt; er hatte Stahl 3 Jahre lang unter die Erde vergraben und fand ihn nach dieſer Zeit bedeutend verbeſſert. Eiſen, welches Jahrhunderte unter der Erde gelegen, gab, aus dieſem Grunde zu Stahl verarbeitet, die beſten Reſultate, indem das Produkt weit beſſer als der gewöhnliche Stahl war und einen beſonderen Klang hatte. Der Stahl unterſcheidet ſich von dem Roheiſen durch ſeine Geſchmeidigkeit, von dem Stabeiſen durch eine weißere Farbe, größere Härte und Elaſticität nach dem Abkühlen, durch leichtere Schmelzbarkeit, durch größeres ſpec. Gew., ſo wie durch die Eigenſchaft, daß er zwar den Magnetismus ſchwieriger annimmt, ihn aber länger als das Eiſen behält. Deshalb werden auch die künſtlichen Magnete von Stahl verfertigt. Der Stahl beſitzt das Vermögen, verſchiedene Grade von Härte durch Anwendung verſchiedener Grade von Wärme und Kälte anzunehmen. Wird er bis zum Glühen erhitzt, und läßt man ihn langſam erkalten, ſo findet man ihn ſehr weich; taucht man ihn aber in kaltes Waſſer oder Queckſilber, ſo erhält er

eine außerordentliche Härte. Bei ſeinem Erhitzen an der Luft zeigt er auf ſeiner Oberfläche dieſelben Farben, wie das Eiſen, welches man das Anlaufen des Stahls nennt. In einer Hitze, bei welcher Zinn ſchmilzt, nimmt er eine blaßgelbe Farbe an, dann wird ſeine Farbe ſtrohgelb, dann dunkelgelb, hernach purpurfarben, bis ſie durch Violet und Roth gleichförmig dunkelblau wird. So wie der Stahl zum Glühen kommt, verſchwinden dieſe Farben wieder. Sie rühren von der Bildung und Zunahme einer dünnen Platte Oxyd her und dienen zwar zur Anzeige der Härte, ſind aber keineswegs mit den Anordnungen der Theilchen im Stahl verbunden, wovon die Härte deſſelben abhängt. Von dieſem Farbenſpiel des Stahls wird eine ſehr gute practiſche Anwendung gemacht. Es iſt nehmlich ſchwer, dem Stahl den gehörigen Grad von Härte zu geben; man erweicht ihn daher nach dem Härten wieder etwas dadurch, daß man ihn erhitzt (anläßt), bis er gelb, roth, violet oder blau angelaufen iſt, nach der verſchiedenen Beſtimmung deſſelben; dieſe verſchiedenen Farben dienen dann zur verſchiedenen Beſtimmung der Härte. Derjenige Stahl, der bei dem geringſten Grade der Hitze nach dem Ablöſchen die größte Härte annimmt und in und nach dem Ablöſchen die größte Stärke zeigt, iſt der beſte. Der Stahl roſtet weniger leicht als Eiſen, aber leichter als Roheiſen; durch wiederholtes Glühen an der Luft wird er unter Verbrennung des Kohlenſtoffs in Eiſen verwandelt. Verdünnte Salpeterſäure macht, auf Stahl gebracht, einen ſchwarzen Fleck durch Ausſcheidung der Kohle; beim Auflöſen des Stahls in Säure bleibt Graphit zurück. Wird der Stahl mit ſchwacher Salpeterſäure gebeizt, ſo erſcheinen auf ſeiner Oberfläche Zeichnungen von dunklerer und hellerer Farbe, die mit den wellenförmigen Zeichnungen des gewäſſerten Moors die größte Ähnlichkeit haben. Der Damaſcener Stahl, der von vorzüglicher Härte und Elaſticität iſt, iſt mit ſolchen Zeichnungen, die man die Damaskusblumen zu nennen pflegt, verſehen. Die Menge des Kohlenſtoffs, die zur Umwandlung des Eiſens erfordert wird, ſcheint ſehr gering zu ſeyn; der gewöhnliche Gußſtahl enthält nach Mushot 0,91, der härtere Stahl 0,011, der brüchige Stahl 0,02 Kohlenſtoff. Da der Demant reiner Kohlenſtoff iſt, ſo kann Eiſen, wenn es in Berührung mit Demant ſtark geglüht wird, in Stahl verwandelt werden.

Die reinen Alkalien wirken in ihrer concentrirten wäſſerigen Auflöſung, jedoch nur ſchwach, auf das metalliſche Eiſen und löſen unter Entbindung von Waſſerſtoffgas etwas Oxyd auf. Das aus den Auflöſungen durch Kali gefällte Eiſenoxyd enthält gleichfalls Kali mit ſich verbunden. Eine Legirung von Eiſen und Kalium entſteht zuweilen bei Bereitung des Kaliums, wenn ein Theil Eiſen ſich außerhalb der Glühhitze befindet. Daß kohlenſaures Kali, wenn es im Überſchuß zur ſalpeterſ. Eiſenoxydlöſung geſetzt wird, das ausgeſchiedene Eiſenoxydhydrat wieder auflöſt, iſt ſchon oben bei Tinct. mart. ap. erwähnt worden; da aber friſchgefälltes Eiſenoxydhydrat in concentrirtem wäſſerigem kohlenſ. Kali unauflöslich iſt, ſo ſcheint die Gegenwart des zugleich ſich bildenden Kaliſalzes zur Auflöſung beizutragen. Beim Überſättigen eines Eiſenoxydulſalzes mit wäſſerigem Ammoniak, löſt dieſes etwas

von dem gefällten Oxydul auf, das ſich aber bald als Oxydhydrat ausſcheidet. Aus Eiſenoxydſalzen löſt es zwar ebenfalls, im Überſchuß zugeſetzt, etwas Oxyd auf; aber ſchon beim Verdünnen der Auflöſung mit Waſſer ſcheidet ſich daſſelbe wieder ab. Wird Eiſen mit Kieſelerde und Kohlenſtaub der Weißglühhitze ausgeſetzt, oder das Gemenge in einem Kohlentiegel vor das Knallgasgebläſe gebracht, ſo entſteht Kieſeleiſen als ein weißes Metallgemiſch. Eiſen verbindet ſich auch mit den übrigen Erdmetallen zu Metallgemiſchen. Eiſenoxyd befördert in der Glühhitze die Schmelzung der Erden, insbeſondere der Kalkerde und Thonerde. Es ſchmilzt auch mit Kieſelglaſe leicht zuſammen, dieſem Farbe ertheilend. Das Eiſen zerſetzt in einer hohen Temperatur mehrere Salze; ſo wird ſchwefelſaures Kali, mit Eiſenfeile anhaltend geglüht, in eine körnige Schlacke von Schwefelkalium und Eiſenoxyd verwandelt. Ein Eiſenblech, in eine Auflöſung des Kochſalzes getaucht, ſo daß ein Theil aus der Flüſſigkeit herausragt, bedeckt ſich an dem trocknen Theile mit Natrum. Der Zerlegung des Salmiaks durch Eiſen iſt beim Chlor (Ammon. muriat. mart.) gedacht worden. Salpeter detonirt in einer ſtarken Hitze mit dem Eiſen unter ſtarkem Funkenwerfen ſehr heftig. Die Säure wird aus dem Salpeter ausgetrieben, oxydirt das Eiſen, und der verpuffte Rückſtand beſteht aus Ätzkali und Eiſenoxyd. Mit chlorſaurem Kali detonirt das Eiſen mit dem Hammer geſchlagen, ſehr heftig. Mit dem Stickſtoff ſcheint das Eiſen eine Verbindung eingehen zu können. Wird das bis zum Glühen erhitzte Eiſen mehrere Stunden lang einem anhaltenden Strom von Ammoniak ausgeſetzt, ſo hat es $\frac{1}{100}$ an Gewicht zugenommen, iſt ſpröde geworden und hat feinkörnigen und dunklen Bruch bekommen. Neuerdings erklärt Despretz, daß es ihm gelungen ſey, Eiſen und Kupfer durch Erhitzen in waſſerfreiem Stickgas direckt mit Stickſtoff zu verbinden.

Eiſen und Schwefel ſcheinen ſich in allen Verhältniſſen verbinden zu können; ſchon eine geringe Menge Schwefel, dem geſchmeidigen Eiſen beigemiſcht, macht daſſelbe kaltbrüchig. Es ſind indeſſen fünf Verbindungsſtufen des Eiſens mit dem Schwefel bekannt, von denen aber nur das Einfach-Schwefeleiſen in den Officinen vorräthig gehalten wird, um daraus das Schwefelwaſſerſtoffgas zu gewinnen. Das Einfach-Schwefeleiſen Ferrum sulphuratum, Sulphuretum Ferri, findet ſich natürlich als Magnetkies, Leberkies und erzeugt ſich durch Verbrennen eines erhitzten Eiſendrahts in Schwefeldampf, ſo wie beim Glühen eines Gemengs von Eiſenſtücken und Schwefel in einem verſchloſſenen Tiegel. Das einfachſte Verfahren, daſſelbe darzuſtellen, beſteht darin, daß man 2 Theile Schwefel und 3 Th. Eiſenfeile mit einander mengt und das Gemenge in einen bis zum Rothglühen erhitzten Schmelztiegel trägt. Der Schwefel kommt bald in Fluß und nach wenigen Augenblicken entglüht die ganze Maſſe, wobei die chemiſche Durchdringung beider Stoffe erfolgt. Die erkaltete Maſſe muß, gröblich gepulvert, in einem verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt werden. Man kann auch eine Eiſenſtange bis zum Weißglühen erhitzen und das glühende Ende derſelben über einer mit Waſſer gefüllten Schale mit Schwefel beſtreichen, wo ſich Schwe-

feleiſen bildet, welches in weißglühenden Tropfen in die Schale abfließt und hierin erſtarrt, worauf es von dem gleichzeitig niedergefloſſenen Schwefel abgeſchieden, getrocknet und aufbewahrt wird. Zur Darſtellung des Schwefelwaſſerſtoffgaſes bereitet Wackenroder das Schwefeleiſen auf die oben bei Acid. hydrothionic. angeführte Weiſe. Martius (B. Rep. n. R. 1. B. S. 355) erhielt jedoch nach Vorſchrift einmal ein Gemiſch von Schwefeleiſen und Schwefelkies, was erſtaunlich wenig Schwefelwaſſerſtoffgas mit Schwefelſäure entwickelte, während ſich bei einem andern Verſuch eine Verbindung bildete, welche gar kein Schwefelwaſſerſtoffgas lieferte. Er empfiehlt daher ein Gemeng von 10 Unzen Schwefel mit 15 Unzen Eiſenfeile zu machen, damit zerbrochene (?) unbrauchbare Medicingläſer von 4—6 Unzen Inhalt anzufüllen und ein Glas um das andere auf glühende Kohlen zu ſtellen, wobei die Gläſer anfangs gewöhnlich an dem Boden zerſpringen, und ein geringer Antheil von Schwefel ausfließt, der ſich entzündet, aber, ſo bald die Bildung des Schwefeleiſens ſelbſt von ſtatten gegangen iſt, auslöſcht. Geht der Proceß glücklich, ſo brennt der überflüſſige Schwefel zu dem Mundſtück des Glaſes heftig heraus; der Inhalt ſelbſt erglüht kurze Zeit dunkelroth, und das Brennen des Schwefels hört gewöhnlich in dieſem Moment auf. Übrigens empfiehlt ſchon Döbereiner (Handb. d. phar. Chemie S. 392) das Gemenge zur Darſtellung des Schwefeleiſens in einem gewöhnlichen Medizinglaſe zu erhitzen, aber nicht unmittelbar auf glühenden Kohlen, ſondern anfangs nur ſchwach und dann allmählig bis zu dem Punkt, wo die Maſſe entglüht. Winkler (B. Rep. n. R. 3. S. 400) bedient ſich ſehr zweckmäßig zur Bereitung des Schwefeleiſens bloß eines irdenen Topfs, in welchen er die Miſchung ſchüttet und den Deckel mit Lehm verkittet. Der Moment der beim Dunkelrothglühen vor ſich gehenden Verbindung gibt ſich durch die das Lutum durchdringenden Flammen zu erkennen. Sobald dieſe erlöſchen, iſt die Bildung vollendet. Nach dem Erkalten nimmt man das eine lockere, ſchlackige Maſſe bildende Schwefeleiſen heraus, welches ſich, da es auch nach dem Zerreiben noch grobe Körner bildet, vorzüglich gut zur Entwicklung des Schwefelwaſſerſtoffgaſes eignet. — Auch auf naſſem Wege findet die Bildung des Schwefeleiſens ſtatt, wenn man ein mit Waſſer zu einem dünnen Brei angerührtes Gemenge von 2 Th. Schwefel und 3 Th. Eiſenfeile in einem Glaskolben erhitzt, wo ſich die Maſſe ſtark erwärmt, und alles Waſſer in Dampf verwandelt wird. Das auf dieſe Weiſe entſtandene, mit ſchwefelſ. Eiſenoxydul gemengte Schwefeleiſen ſtellt ein feines Pulver dar, das beim Übergießen mit verdünnter Schwefel- oder Salzſäure eine höchſt lebhafte Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff veranlaßt, aber eben wegen dieſer ſchnellen Entwicklung ſich nicht zu ſolchen Arbeiten eignet, die einen anhaltenden Strom des Gaſes erfordern.

Das auf trocknem Wege dargeſtellte Schwefeleiſen iſt meiſtens ein Gemiſch von einfach Schwefeleiſen mit einer höhern Schweflungsſtufe deſſelben, ſtellt eine ſchwarzgraue oder gelbliche metalliſchglänzende ſpröde Maſſe dar, die vom Magnet gezogen wird und ſchmilzt in der Weißglühhitze, ohne zer-

ſetzt zu werden. Es verwittert allmählig an feuchter Luft, ſich durch Aufnahme von Sauerſtoff in ſchwefelſaures Eiſenoxydul verwandelnd, unter bei größeren Maſſen bis zur Entzündung ſteigender Temperaturerhöhung und iſt ſehr oft die Veranlaſſung zur Selbſtentzündung der Steinkohlen, ſowohl in den Gruben, als auch außerhalb derſelben. Dieſelbe Umwandlung findet beim Erhitzen an der Luft ſtatt; in verſchloſſenen Gefäßen bleibt es jedoch unverändert. In Waſſer iſt es unauflöslich; das durch Schwefelammonium aus einem Eiſenoxydulſalze gefällte Schwefeleiſen löſt ſich im friſchen Zuſtande etwas weniges davon im ſalzfreien Waſſer auf, daſſelbe grün färbend. Das einfach Schwefeleiſen iſt eine Schwefelbaſe, welche ſich mit den electronegativen Schwefelmetallen zu einem Schwefelſalze verbindet.

Doppelt-Schwefeleiſen iſt als Schwefelkies, Waſſerkies u. dgl. eines der verbreitetſten Mineralien. Künſtlich wird es gebildet, wenn man einfach Schwefeleiſen mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefel zuſammen reibt, und das Gemenge bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht, anhaltend erhitzt. Der überſchüſſige Schwefel verflüchtigt ſich, das Schwefeleiſen nimmt aber noch einmal ſo viel Schwefel auf und geht in doppeltes Schwefeleiſen über. Daſſelbe erhält man, wenn man Eiſenoxyd oder Eiſenoxydhydrat oder kohlenſaures Eiſenoxydul bei einer über 100°, aber nicht bis zum Glühen gehenden Hitze einem Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas ausſetzt, ſo lange die Maſſe noch an Gewicht zunimmt. Sind die Oxyde kryſtalliſirtes natürliches Eiſenoxyd oder Eiſenoxydoxydul ꝛc., ſo behalten ſie dabei ganz ihre Kryſtallgeſtalt bei und wandeln ſich in Schwefeleiſen in einer fremden Kryſtallform (in Afterkryſtalle) um, und das Schwefeleiſen hat denſelben Glanz der Flächen und denſelben Blätterdurchgang, wie das Oxyd. Die niederen Schweflungsſtufen des Eiſens werden durch Erhitzen mit Schwefelwaſſerſtoffgas ebenfalls auf dieſe höchſte gebracht. Der Schwefelkies hat eine hell meſſinggelbe Farbe und Metallglanz, kryſtalliſirt in Würfeln und ihren Abänderungen, iſt von 4,981 ſp. Gew., gibt am Stahl Funken, iſt nicht magnetiſch und wird nur durch Salpeterſäure, nicht durch andere Säuren in Eiſenoxyd, Schwefelſäure und Schwefel zerſetzt. Beim Glühen in verſchloſſenen Gefäßen verliert er eine gewiſſe Menge Schwefel und läßt einfach Schwefeleiſen mit doppelt Schwefeleiſen oder Sequiſulphuret verbunden zurück. Bei Luftzutritt erhitzt, wird er zu ſchwefliger Säure und zu ſchwefelſ. Eiſenoxydul. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt er luftbeſtändig, ſelbſt im feuchten Zuſtande. Das künſtliche Doppelt-Schwefeleiſen iſt ein voluminöſes, dunkelgelbes, metalliſch glänzendes Pulver, welches ſich, wie das natürliche, verhält und gleich dieſem beim Übergießen mit verdünnter Schwefel- oder Salzſäure kein Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt. Das Verwittern des verwirrt kryſtalliſirten Waſſerkieſes an feuchter Luft kommt nach Berzelius (Schw. Journ. 36, 311) nicht dem Doppelt-Schwefeleiſen an und für ſich zu, ſondern rührt von kryſtalliniſch dazwiſchen gemengtem Einfach-Schwefeleiſen her. Obgleich auch letzteres für ſich an feuchter Luft nicht verwittert (wenn es nicht mit einer höhern Schweflungsſtufe verbunden iſt),

ſo wird es doch in dieſem Fall hiezu durch die Berührung mit dem elektronegativern Doppelt-Schwefeleiſen galvaniſch diſponirt; es verwandelt ſich in kryſtalliſirtes einfach-ſchwefelſaures Eiſenoxydul, nach deſſen Ausziehung durch Waſſer die auseinander getriebenen Theilchen des unveränderten Doppelt-Schwefeleiſens übrig bleiben. Eine eben ſo ſchnell verwitternde Maſſe entſteht, wenn man die Verwandlung eines Eiſenoxyds in Doppelt-Schwefeleiſen durch Schwefelwaſſerſtoffgas nicht bis zum Ende führt, ſo daß das Schwefeleiſen noch mit einer niedern Schweflungsſtufe vermengt bleibt; dieſe Maſſe überkleidet ſich, an feuchter Luft liegend, ſo lange mit Salzkryſtallen von ſchwefelſ. Eiſenoxydul, bis der zurückbleibende Antheil nur noch aus Doppelt-Schwefeleiſen beſteht. Auch wird nach der Meinung von Berzelius durch behutſames Erhitzen des Schwefelkieſes, ſo daß er nur theilweiſe in einfache Schwefeleiſen übergeht, dieſelbe Dispoſition zur Schwefelſäurebildung hervorgerufen. — Der Magnetkies iſt demnach, da er an der Luft leicht verwittert, ebenfalls nicht einfach Schwefeleiſen, ſondern als ein Gemeng von einfach Schwefeleiſen mit einer höhern Schweflungsſtufe anzuſehen. Biſchoff (Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 379) hat gezeigt, daß Schwefelkies gebildet werden kann durch den Einfluß organiſcher Materien auf Löſungen, welche Eiſen und ſchwefelſaure Salze enthalten. In Waſſer, welches ſchwefelſaures Natrum und kohlenſaures Eiſenoxydul enthält, und worin man Zucker aufgelöſt hat, bildet ſich, wenn das Waſſer in verkorkten Krügen mehrere Monate ſtehen bleibt, kohlenſaures Natrum und Schwefeleiſen, indem von den Beſtandtheilen des organiſchen Körpers Schwefelſäure und Eiſenoxyd reducirt, und Waſſer und Kohlenſäure gebildet werden. Überall, wo kohlenſaures oder ſchwefelſaures Eiſen und ſchwefelſaures Alkali oder Gyps in aufgelöſtem Zuſtand mit organiſchen Körpern hinreichend lange in Berührung kommen, bildet ſich Schwefeleiſen, und hiedurch erklärt ſich das Vorkommen des Schwefelkieſes in Braunkohlen und Thon-Lagern, ſo wie zuweilen auch in Torfmooren, und der Umſtand, daß ſich nicht ſelten kryſtalliſirter Schwefelkies findet, in welchem ein Hahn, ein Zweig oder ein ähnlicher Körper als Kryſtallkern dient. Braconnot (Annal. de Ch. et d. Ph. L. 213.) hat gezeigt, daß die ſchwarze Farbe der Schlammaſſe aus einem Abzugkanal von Schwefeleiſen herrührte, und zwar von der niedrigſten Schweflungsſtufe, weil ſie bei Behandlung der Maſſe mit Salzſäure unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas verſchwand.

Erſtes Eiſenunterſulfuret, Achtel Schwefeleiſen wird erhalten, wenn Waſſerſtoffgas über baſiſch ſchwefelſaures Eiſenoxydul, das in einer Röhre glüht, geleitet wird. Es iſt ein ſchwarzgraues Pulver, welches durch Druck Metallglanz annimmt und, mit Säuren übergoſſen, unter Entwicklung von 7 Vol. Waſſerſtoffgas und 1 Vol. Schwefelwaſſerſtoffgas ſich in dieſen leicht auflöſt.

Das 2te Eiſenunterſulfuret wird, wie das vorige, durch Desoxydation des waſſerfreien ſchwefelſauren Eiſenoxyduls dargeſtellt, hat mit dem obigen Sulfuret gleiche Eigenſchaften, nur entwickelt es bei ſeiner Löſung in

Säuren bloß 1 Vol. Waſſerſtoffgas und 1 Vol. Schwefelwaſſerſtoffgas. Beide dieſe Schweflungsſtufen des Eiſens nehmen bei der Glühhitze aus dem Schwefelwaſſerſtoff den Schwefel auf und bilden damit eine dem Magnetkies gleiche Verbindung, die Berzelius als Achtſiebentel Schwefeleiſen anſieht.

Anderthalb Schwefeleiſen, Eiſenſesquiſulfuret kommt in dem Kupferkies natürlich vor und wird erhalten, wenn man über Eiſenoxyd, welches nicht bis zu 100° C. erhitzt iſt, Schwefelwaſſerſtoffgas ſo lange leitet, als noch Waſſer erzeugt wird. Die Umwandlung geht ohne alle Änderung der Geſtalt vor ſich; das künſtliche Eiſenoxydhydrat wird ſchon bei gewöhnlicher Temperatur zerſetzt unter Wärmeentwicklung, und nur gegen das Ende der Zerſetzung hat man durch künſtliche Wärme nachzuhelfen. Es hat eine grünlichgelbe Farbe, iſt nicht magnetiſch, entwickelt mit verdünnten Säuren Schwefelwaſſerſtoff und hinterläßt doppeltes Schwefeleiſen. Beim anfangenden Glühen wird es zerſetzt, verliert ⅓ ſeines Schwefelgehalts und verwandelt ſich in Magnetkies. — Das Eiſen iſt dem Schwefel näher verwandt als alle anderen Metalle. Wird ein geſchwefeltes Metall, mit Eiſen vermengt, der Glühhitze ausgeſetzt, ſo verbindet ſich das Eiſen mit dem Schwefel, und das vorher mit demſelben verbundene Metall, wenn es feuerbeſtändig iſt, ſetzt ſich im Fluſſe unter dem Schwefeleiſen im metalliſchen Zuſtande zu Boden. Der Schwefel durchbohrt rothglühendes Stabeiſen, woran er gehalten wird, durch Bildung des Schwefeleiſens; beim Gußeiſen iſt dieß nicht der Fall. — Schwefelkalium löſt das Eiſen im Fluſſe auf. In Schwefelwaſſerſtoffgas verliert das Eiſen ſeinen metalliſchen Glanz und bedeckt ſich auf der Oberfläche mit einer Lage von Schwefeleiſen. Eiſen und Phosphor vereinigen ſich zu einem metalliſch glänzenden, faſt ſilberweißen Gemiſch, welches durch ſtarkes Glühen von Eiſen mit Kohlenpulver und Phosphorſäure oder phosphorſäurehaltigen Körpern, z. B. Knochen, phosphorſ. Kalk ꝛc. gebildet wird. Schon kleine Quantitäten Phosphor machen das Eiſen kaltbrüchig. Das Eiſen verbindet ſich mit Jod zu einfach und anderthalb Jodeiſen (S. Jodum). Die Verbindungen des Eiſens mit Brom kommen mit den Chlorverbindungen deſſelben in vielen Beziehungen überein. Das Eiſenbromid erhält man nach Liebig beim Zuſammenbringen von Eiſenfeile, Brom und Waſſer, wenn man die beim gelinden Erhitzen grünwerdende filtrirte Flüſſigkeit zur Trockne abraucht und die röthliche Salzmaſſe durch nochmaliges Auflöſen und Abdampfen reinigt. Es iſt braun und ziegelroth und dem Eiſenchlorid faſt in allen Eigenſchaften ähnlich.

Das Eiſen verbindet ſich mit den meiſten Metallen. Von allen Metallen iſt das Mangan der gewöhnlichſte Begleiter des Eiſens. Die Verbindung beider Metalle iſt jedoch auf directem Wege wegen ihrer Strengflüſſigkeit ſchwierig zu bewerkſtelligen. Das Eiſen wird durch das Mangan weißer, härter und zur Verwandlung in Stahl vorzüglich geeignet. Gold und Eiſen geben ein gelblichgraues, ſehr hartes und dehnbares Metallgemiſch, das mit Vortheil zur Verfertigung ſchneidender Werkzeuge gebraucht werden

kann. Aus der Goldauflöſung ſchlägt Eiſen metalliſches Gold nieder; eben dieß thut ſchwefelſaures Eiſenoxydul (S. Aurum). Silber und Eiſen zuſammengeſchmolzen, trennen ſich in 2 Lagen; die untere, aus Silber beſtehend, iſt mit wenig Eiſen verbunden, und die obere iſt Eiſen in Verbindung mit $\frac{1}{80}$ Silber. Durch Schmelzen mit Borax und Salpeter wird das Eiſen vom Silber getrennt. Das Silber wird aus der Schwefelſäure durch Eiſen und ſchwefelſaures Eiſenoxydul metalliſch gefällt; aus der ſalpeterſauren Silberauflöſung fällt auch Eiſenoxyd mit nieder. Chlorſilber wird ſowohl auf dem naſſen, als auf dem trocknen Wege durch Eiſen zerlegt, indem das Chlor an das Eiſen übergeht. Das Arſen macht das Eiſen ſpröde, ihm ſeine magnetiſchen Eigenſchaften benehmend; nach Karſten wird aber das Eiſen durch ein geringes Verhältniß von Arſenik bloß härter, ſtahlartiger, ſchwieriger ſchweißbar und verliert erſt bei 0,50 Arſengehalt ſeine attractoriſche Eigenſchaft. Der Arſenikkies (Mispickel) iſt eine Verbindung von Arſenikeiſen mit Schwefeleiſen. Arſenikſaures Eiſenoxydul bildet den Scordit; das Würfelerz iſt arſenikſaures Eiſenoxyd. Arſenikſaures Kali fällt aus einer Eiſenvitriollöſung ein bläulichgraues arſenikſaures Eiſenoxyduloxyd, welches im Waſſer ſchwer löslich, aber ſehr giftig iſt, auf Kohle Arſenikdämpfe entwickelt und als äußerliches Heilmittel gebraucht wird. Arſenige Säure verbindet ſich mit Eiſenoxydhydrat zu unauflöslichem, baſiſchem, arſenigſaurem Eiſenoxyd, welches keine giftigen Eigenſchaften beſitzt, daher das Eiſenoxydhydrat als Gegengift der arſenigen Säure angewendet wird. Antimoneiſen bildet ſich ſowohl durch unmittelbares Zuſammenſchmelzen, als auch bei der Zerlegung des Schwefelantimons mit Eiſen; dieſer **Regulus Antimonii martialis** iſt hart ſpröde und wird von dem Magnet nur wenig angezogen. Chrom, dem Eiſen in geringer Menge zugeſetzt, macht dieſes beſonders geeignet zur Stahlbereitung. Der Chromeiſenſtein iſt eine Verbindung von Eiſenoxydul und Chromoxyd. Eiſen und Kupfer vereinigen ſich nur ſchwierig; die Rothbrüchigkeit des Eiſens ſcheint bisweilen von beigemiſchtem Kupfer herzurühren. Die Auflöſungen der Kupferſalze werden durch metalliſches Eiſen zerlegt, und allmählig kann man alles aufgelöſte Kupfer durch ein blankes Eiſen abſcheiden, an welchem ſich das Kupfer metalliſch niederſchlägt. Es fällt zwar Eiſenoxyd nieder, wenn eine Auflöſung vom Eiſenvitriol mit Kupfer gekocht wird; allein dieß erfolgt dadurch, daß das Eiſenoxydul durch Aufnahme von Sauerſtoff aus der Luft in Oxyd übergeht und nur als unlösliches baſiſches Salz ſich ausſcheidet, wobei freilich etwas Kupfer dagegen aufgenommen wird. — Eiſen oder Stahl, welchen man in eine concentrirte ſaure ſalpeterſaure Silberauflöſung taucht, verliert dadurch nach Wetzlar's Beobachtungen (Geig. Mag. XXIX. 96) die Eigenſchaft, das Kupfer aus ſeinen Salzlöſungen zu präcipitiren. Wenn man z. B. die Enden zweier Stahlnadeln in eine ſolche Silberauflöſung taucht, ſie nach ein paar Minuten wieder herausnimmt und trocknet, ſo gewinnen ſie dadurch die Eigenſchaft, das Kupfer nicht zu fällen, während die andern unverſehrten Enden dieſe Eigenſchaft noch immer zu äußern vermögen. Man braucht

aber nur 2 ſo vorgerichtete, an dem einen Ende verkupferte Nadeln mit ihren ungleichen Enden einander unmittelbar oder mittelſt eines leitenden Metalldrahts zu nähern, um die zuvor durch die Silberauflöſung hervorgebrachten Änderungen aufzuheben. Man ſtellt den Verſuch am beſten auf die Weiſe an, daß man ein Stahlſtück entzwei bricht und das eine Stück in die Silberauflöſung bringt, das andere nicht. Das erſtere kann mehrere Stunden lang in der ziemlich concentrirten, neutralen, ſalpeterſauren Kupferlöſung liegen, ohne ſich zu verkupfern, während das letztere augenblicklich überzogen wird, und berührt es das erſtere, ſo ſchlägt ſich auch dieſes Kupfer nieder. Wetzlar erklärt dieſe merkwürdige Erſcheinung aus dem Umſtande, daß das in die Silberauflöſung getauchte Stück Eiſen einen veränderten electriſchen Zuſtand, nehmlich negative Electricität gegen das nicht eingetauchte, erhält, den es längere oder kürzere Zeit behält. Schon Keir (Berz. Jahresb. 9 S. 30) hat im Jahr 1790 gezeigt, daß Eiſen durch Behandlung mit Salpeterſäure, welche ſalpetrige Säure enthält, die von Wetzlar beobachtete Eigenſchaft ſogleich erhält, ſo daß, wenn es hierauf in eine Silberauflöſung gelegt wird, nichts gefällt wird, und daß die beginnende Fällung von Silber dadurch, daß durch dieſelbe allmählig ſalpetrige Säure entſteht, das fällende Eiſen verändert. Das Eiſen iſt durchaus blank metalliſch und behält ſeine neu erhaltene Eigenſchaft lange, wenn es entweder in einer ſauren Flüſſigkeit oder in flüſſigem Ammoniak aufbewahrt wird, aber es verliert dieſelbe bald, wenn es in reinem Waſſer liegt. Herſchel (Ann. de Ch. et de Ph. LIV. S 87) fand, daß, wenn man blankes Eiſen gleich anfangs in Salpeterſäure von 1,399 taucht, es ſich ſofort unter mehr oder minder lebhaftem Aufbrauſen, von Entwicklung rother Dämpfe herrührend, bräunt, daß aber dieſes Aufbrauſen nur einige Augenblicke dauert, und dann das Eiſen, ſeinen Metallglanz plötzlich wieder annehmend, ruhig auf dem Boden der Säure liegen bleibt. Von dem Mangel an Waſſer, welches das ſich bildende ſalpeterſaure Eiſen auflöſen könnte, rühren dieſe Erſcheinungen nicht her, wie Seite 147 behauptet wurde; denn iſt das Eiſen einmal wirkungslos gemacht, ſo widerſteht es vollkommen nicht nur der Einwirkung einer Säure von demſelben Verdünnungsgrade, ſondern ſelbſt einer noch verdünnteren; die Erſcheinungen müſſen daher von einem gewiſſen permanenten electr. Zuſtand der Metalloberfläche hergeleitet werden. Der wirkungsloſe Zuſtand des Eiſens verharrt noch bei einer Temperatur der Säure, welche für die Hand nicht mehr leidlich iſt, aber nicht mehr beim kochenden Zuſtand derſelben, wo es nach einigen Augenblicken in heftiges Aufbrauſen geräth. Taucht man ein wirkungslos gemachtes Stück Eiſen in eine Auflöſung von Kupferſalpeter, ſo bewirkt es keine Fällung darin; berührt man es aber darin mit einem Kupferſtücke, ſo bedeckt ſich die Oberfläche ſofort mit einer dichten Schicht metalliſchen Kupfers. — Das weiche Eiſen verliert dieſen negativ-electriſchen Zuſtand ſehr bald; Stahl behält ihn aber lange, eine Woche und darüber, und läßt ſich waſchen, reiben, mit Polirpulver poliren, ſelbſt ſchaben, nur nicht zu tief, ohne ihn zu verlieren, und es iſt gleich, wenn auch nur ein

Theil des Stahlſtücks eingetaucht war; denn dieſer Theil behält ſeine Kraft. Stahl erhält dieſen elektronegativen Charakter auch durch einige Minuten langes Eintauchen in verdünntes kauſtiſches Ammoniak.

Eiſen und Blei vereinigen ſich nur ſchwierig, ſie bilden zuſammengeſchmolzen 2 übereinander gelagerte Legirungen, von denen die unterſte nur ſehr wenig Eiſen, die oberſte nur wenig Blei enthält. — Eiſen und Zinn vereinigen ſich miteinander zu 2 Metallgemiſchen, von denen das eine aus 21 Zinn und 1 Eiſen beſteht, das andere aber auf 2 Th. Eiſen 1 Th. Zinn enthält. Man überzieht häufig das Eiſen mit Zinn, wozu zuerſt die Oberfläche des Eiſens durch Beizen mit verdünnten Säuren, durch ſchwaches Glühen und Klopfen, wodurch der Glühſpan abſpringt, und durch Scheuern mit feinem Sande möglichſt rein metalliſch glänzend gemacht werden muß. Die eiſernen Gegenſtände werden dann ſogleich, nachdem ſie abgetrocknet worden, in unter einer Fettdecke ſchmelzendes Zinn getaucht, wo ſich das Eiſen mit Zinn überzieht, und damit der Zinnüberzug gleichförmig ausfällt, wird derſelbe mit einer Bürſte von Hanf verbreitet, und ſodann das Eintauchen in das flüſſige Zinn noch einmal wiederholt. Bei dünnem Eiſenblech bedeckt das Zinn nicht allein die Oberfläche des Eiſens völlig, ſondern durchdringt es ganz und gibt ihm eine durchaus weiße Farbe. Weißblech iſt ein ſolches mit Zinn durchdrungenes Eiſenblech. Moire metallique iſt daſſelbe mit kryſtalliniſcher Oberfläche, welche durch ſchnelles Abkühlen hervorgebracht wird. Stabeiſen wird durch geringen Zinngehalt kaltbrüchig. Roheiſen mit 0,10 bis 0,12 Zinn zuſammengeſchmolzen, liefert ein hämmerbares, hoher Politur fähiges, ſtark klingendes, ſchwer roſtendes Metallgemiſch von feinem Korn. Gußeiſerne Gegenſtände laſſen ſich nur ſchwierig verzinnen, ſie werden aber häufig mit einem Email überzogen.

Im Journ. de conn. us. 1834 und daraus im Centr. Bl. 1834. S. 253 iſt ein Verfahren beſchrieben, nach welchem ſich auf allen Metallen und ſelbſt auf Gußeiſen die Verzinnung anbringen läßt. Man laſſe in einem Tiegel zuſammenſchmelzen 2 Pfund in kleine Stücken zerſchnittenes Zinn, 4 Unzen Stahlfeile, 4 Unzen zerſchlagenes Kryſtallglas, 1 Unze Wismuth (etain de glace), 2 Unzen Borax, und mache Stangen aus dem erhaltenen Gemiſch. Daſſelbe wird im Schmiedefeuer glühen ohne zu ſchmelzen und man wird ſich deſſelben wie des gewöhnlichen Zinns bedienen können, nur mit Rückſicht, daß man, in Betracht der ſchweren Schmelzbarkeit des Gemiſches, das zu verzinnende Stück ſtärker erhitzen muß. Nachdem man einen Überzug mit dieſem Metallgemiſch gegeben, kann man noch eine Schicht gewöhnliches Zinn darüber auftragen. — Wird ein Stück Eiſenblech einige Tage in Seewaſſer gelegt, ſo wird das Zinn auf Koſten des Eiſens erhalten, letzteres dagegen vom Roſte angegriffen. Befeſtigt man aber ein kleines Stück Zink an ein Stück Eiſenblech und legt es in das Seewaſſer, ſo wird ſowohl das Zinn als das Eiſen erhalten, während ſich das Zink oxydirt. Es läßt ſich daher auch vermuthen, daß Gefäße von Eiſenblech, geſchützt durch Zink, nicht nur in vielen Künſten und bei vielen Arbeiten der Manufacturen, ſondern

auch in den häuslichen Wirthſchaften die Stelle der kupfernen Gefäße mit Vortheil werden vertreten können. Dagegen wird aber Meſſing, Eiſen, Kupfer u. ſ. w. vermittelſt Zink nicht geſchützt gegen Anlaufen und Roſt in der atmoſphäriſchen Luft, indem die durch Berührung dieſer Metalle mit Zink hervorgebrachte Electricität ohne Dazwiſchenkunft einer Flüſſigkeit allem Vermuthen nach zu ſchwach iſt, um der Wirkung der Luft und der Feuchtigkeit auf die Oberfläche dieſer Metalle entgegen zu wirken. Malouin hat das Zink zum Überziehen eiſerner Gegenſtände, oder zum Verzinken derſelben vorgeſchlagen, allein eine dergleichen Verzinkung iſt faſt gar nicht auszuführen und bietet auch ſonſt keinen Vortheil dar. Eiſen läßt ſich nicht mit Zink zu einem brauchbaren Metallgemiſch verbinden; die Flüchtigkeit des Zinks und die Strengflüſſigkeit des Eiſens ſcheinen der chemiſchen Verbindung des erſtern mit einem großen Verhältniſſe des letztern entgegen zu ſtehen.

Fluor. (Fluorine).

Das Fluor, welches erſt vor Kurzem von Baudrimont und Pelouze iſolirt dargeſtellt worden iſt, kommt in Verbindung mit verſchiedenen Metallen, z. B. Alumium, Magnium, Eiſen, Cerium ꝛc., vorzüglich aber mit Calcium im Mineralreich ziemlich häufig vor; übrigens findet es ſich auch in geringer Menge in vielen Mineralien, wie im Glimmer, Topas, Lepidolith, in der Hornblende ꝛc., ſo wie im Schmelz der Zähne, der Knochen und im Urin. Das Fluor beſitzt unter allen Körpern die ſtärkſte und ausgebreitetſte Verwandtſchaft, denn es greift ſogleich alle Körper an, die man als einſchließende Gefäße bisher benutzt hat. So verbindet es ſich, aus einer Verbindung durch ein Scheidungsmittel ausgetrieben, ſogleich mit dem Metall des metallenen Gefäßes; iſt es ein irdenes, ſo ſcheidet es den Sauerſtoff aus den Erden aus und verbindet ſich mit den Metallen deſſelben; iſt es ein gläſernes Gefäß, ſo zerlegt es die Kieſelerde und das Alkali und verbindet ſich mit deren Radicalen. (Siehe jedoch weiter unten die Angabe Baudrimonts über das Verhalten des Fluors). In ſeinen Verbindungen verhält ſich das Fluor dem Chlor, Jod und Brom ſehr ähnlich. Mit dem Waſſerſtoff bildet es eine ſehr ſtarke Säure, die Flußſpathſ., Fluorwaſſerſtoffſäure oder Flußſäure mit dem Boron des Borars oder der Borarſäure, unter Abſcheidung des Sauerſtoffs, das Fluorborongas, und mit den Metallen ſtellt es die Fluormetalle dar. Die Fluorverbindungen vereinigen ſich untereinander zu Doppelfluorverbindungen. Man kennt noch keine Verbindung des Fluors mit Sauerſtoff und nach Berzelius ſtehen ſich beide in ihrem electriſchnegativen Verhalten ſo nahe, daß ſie gar keine Verwandtſchaft zu einander haben können.

Das Fluor erhielt Pelouze (B. Rep. VI. S. 105) dadurch, daß er Chlorgas durch in Waſſer zertheiltes Fluorſilber leitete. Baudrimont ſtellte es aber zuerſt dadurch dar, daß er Fluorborongas über rothes Bleioxyd gehen ließ, welches zum Rothglühen erhitzt war; jetzt aber bereitet er es auf die Weiſe, indem er Flußſpath mit Braunſtein vermengt in einer Glasſtole

mit Schwefelſäure übergießt. Im reinen Zuſtande iſt es aber nicht dargeſtellt worden, ſondern mit Flußſäuredampf und kieſelflußſaurem Gaſe vermiſcht, was aber keinesweges verhindert, die vorzüglichſten Eigenſchaften des Fluors kennen zu lernen. Nach Baudrimont iſt das Fluor ein gelblichbraunes ſehr dunkles Gas, deſſen Geruch mit Chlor und gebranntem Zucker Ähnlichkeit hat; das Glas ſoll davon nicht angegriffen, der Indig aber entfärbt werden; mit dem Gold verbindet es ſich unmittelbar.

Die Fluorwaſſerſtoffſäure (Acidum fluoricum) wird erhalten, wenn man 1 Theil feingepulverten, reinen, kieſelerdefreien Flußſpath (Fluorcalcium) in einer Retorte von Blei oder Platina, die mit einer eben ſolchen Vorlage unlutirt verſehen iſt, mit 2 Theilen Vitriolöl übergießt und deſtillirt. Man darf die Temperatur nur wenig erhöhen, und die Vorlage muß möglichſt durch Schnee oder Eis kühl erhalten werden. Die übergegangene Säure läßt ſich unzerſetzt nur in Platin, Gold oder Bleigefäßen aufbewahren; die letztern dürfen aber keine Zinnlöthung haben. Der Flußſpath, welcher aus Fluor und Calcium beſteht, wird ähnlich dem Kochſalz beim Erhitzen mit Schwefelſäure in der Art zerſetzt, daß ſich der Sauerſtoff des Waſſers der Schwefelſäure mit Calcium zu Kalkerde, und dieſe mit der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurer Kalkerde verbindet, der Waſſerſtoff des Waſſers aber ſich mit dem Fluor zu Fluorwaſſerſtoff vereinigt, welcher als eine flüchtige Säure überdeſtillirt, wogegen der ſchwefelſ. Kalk in der Retorte zurückbleibt. Die Flußſäure iſt eine waſſerhelle, an der Luft ſtark rauchende und beim Zutritt derſelben leicht verdunſtende Flüſſigkeit, die einen ſtechend ſauren Geruch beſitzt, ein ſpec. Gew. von 1,0609 hat, ſchon bei einer Temperatur, die wenig über + 15° geht, ins Kochen geräth, und ſich deshalb auch nur ſchwierig aufbewahren läßt; bei —20° geht ſie noch nicht in den feſten Zuſtand über, ſie röthet Lakmuspapier, und färbt das Fernabukpapier gelb. Sie iſt das heftigſte Ätzmittel, zerſtört ſehr ſchnell die thieriſchen Theile, auf der Haut ſehr gefährliche mit heftigen Schmerzen verbundene Eiterungen erregend, welche nach Wochen erſt heilen; ſelbſt nur ſo viel von derſelben, als an der Spitze einer Nadel haften bleibt, verurſacht, auf die Haut gebracht, große Schmerzen, zuweilen Fieberanfälle. Es iſt daher leicht abzunehmen welcher Gefahr man ſich beim Einathmen dieſer Säure ausſetzen werde. Mit Waſſer vereinigt ſich die Flußſäure eben ſo begierig, wie die Schwefelſäure; gießt man einige Tropfen derſelben in Waſſer, ſo hört man ein ziſchendes Geräuſch, und es findet eine beträchtliche Erhitzung ſtatt; wird aber umgekehrt etwas weniges Waſſer in die Säure gegoſſen, ſo kommt ſie plötzlich ins Kochen. Durch vorſichtiges Zuſetzen von Waſſer läßt ſich ihr ſpec. G. bis auf 1,25 vermehren. Man erhält die wäſſerige Flußſäure durch Hineinleiten des flußſauren Gaſes in eine Bleiflaſche oder in einen Platinatiegel, welche zum Theil mit Waſſer gefüllt ſind. Eine ſehr verdünnte Säure läßt ſich auch in einem nach innen mit Wachs überzogenen Glasgefäß aufbewahren; ſie kann eine beträchtliche Menge Waſſer enthalten und dennoch an der Luft rauchen. Auch die wäſſerige Flußſäure iſt noch ätzend,

doch greift ſie die Haut nicht mehr ſo ſchnell an; ſie iſt ebenfalls ſehr flüchtig, ſtechend riechend, und ihr Dunſt gleich dem der concentrirten Säure den Augen ſehr ſchädlich. Mit ſehr viel Waſſer verdünnt, bildet ſie eine ſaure, nicht unangenehm ſchmeckende Flüſſigkeit. Sie greift das Glas ſowohl in gasförmigem, als liquidem Zuſtande ſehr heftig an; deſtillirt man daher eine Miſchung von Vitriolöl und Flußſpath aus gläſernen Gefäßen, ſo werden dieſe angegriffen, und es bildet ſich gasförmiger Fluorkieſel und Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure. Da der Flußſpath nie rein von Kieſelerde iſt, ſo iſt auch die übergegangene Säure immer durch Fluorkieſel verunreinigt; ſie wird rein erhalten, wenn man dieſen durch Kalihydrat ausfällt, wo ein gallertartiger Niederſchlag von Fluorkieſelkalium entſteht. Sobald der Niederſchlag ſich abgeſetzt hat, wird die Säure davon abgegoſſen und noch einmal deſtillirt. Mit Metallen in Berührung gebracht, welche die Salzſäure zerſetzen, entwickelt die Flußſäure Waſſerſtoffgas; auf Kalium wirkt ſie mit ausnehmender Energie und erzeugt mit demſelben Fluorkalium. Leitet man ſie über Metalloxyde, ſo bildet ſie Waſſer; mit Kalkerde entſteht ſehr heftige Erhitzung, in dem ſich Fluorcalcium oder Flußſpath bildet. Die Flußſäure gleicht überhaupt in allen Zerſetzungen, die ſie erleidet, und in den Verbindungen, welche dadurch entſtehen, den Waſſerſtoffſäuren ſo ſehr, daß es nicht bezweifelt werden kann, daß dieſe Säure aus Fluor und Waſſerſtoff beſtehe. Die Flußſäure zerſetzt nicht allein viele Metalloxyde, welche von anderer Säure nicht angegriffen werden, wie die Kieſelerde, Titanſäure, Molybdänſäure, Wolframſäure, ſondern ſie wird auch von verſchiedenen einfachen Subſtanzen zerlegt, welche auf die übrigen Säuren nicht einwirken, z. B. von Kieſel, Zircon und Titan. Wegen ihrer energiſchen Einwirkung auf organiſche Subſtanzen und weil ſie den Moder- oder Schimmelgeruch ſchnell zerſtört, eignet ſie ſich nach Ferrari vorzüglich dazu, die Luft von übelriechenden Dünſten zu befreien. — Die Eigenſchaft der Flußſäure, Glas zu zerfreſſen, indem ſie die Kieſelerde deſſelben in Fluorkieſel verwandelt, iſt dazu benutzt worden, damit in Glas zu ätzen. Man überzieht zu dem Ende das Glas mit Wachs oder Ätzfirniß (einem Gemenge aus Harz, Wachs, Asphalt und Terpentin) und radirt dann mit einer Radirnadel die Schrift oder Zeichnung hinein, worauf die Platte mit einem Rand von Klebwachs umgeben wird. Die Flußſäure wendet man entweder wäſſerig oder gasförmig an. Die wäſſerige Säure wird auf das Glas gegoſſen und kürzere oder längere Zeit, je nachdem die Ätzung flach oder tief ſeyn ſoll, darüber ſtehen gelaſſen. Will man die Flußſäure gasförmig anwenden, ſo übergieße man in einem Schälchen von Blei oder Platin, Flußſpathpulver mit Vitriolöl und halte die radirte Glastafel ꝛc. einige Minuten darüber, jedoch ſo, daß ſie nicht warm wird, ſie dabei hin und herziehend. Man vergeſſe aber nicht, die Finger durch Handſchuhe gegen die ſchädlichen Dämpfe der Säure zu ſchützen, oder, was noch beſſer iſt, man halte die Tafel mit einer Zange feſt. Dieſes einfache Verfahren kann dazu dienen, Aufſchriften auf gläſerne Gefäße zu machen, ſo wie die Scalen für Thermometer einzutheilen. Die Wirkung der

waſſerfreien Flüßſäure auf das Glas iſt ſo heftig, daß ein darauf fallender Tropfen der Säure ſich erhitzt, zu kochen anfängt und als dicker Rauch verfliegt, indem die Stelle, worauf die Säure fiel, davon ganz angefreſſen zurückbleibt. — Die Flußſäure beſteht aus 1 At. Fluor und 1 At. Waſſerſtoff.

Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen ſind eben ſo, wie die Chlormetalle, den Salzen vollkommen ähnlich und werden, wie ſchon erwähnt wurde, auch auf ähnliche Weiſe erhalten. Sie ſind in Waſſer löslich, und die Fluoralkalimetalle vereinigen ſich mit Fluoralumium und mit vielen ſchweren Fluormetallen zu Doppelfluorverbindungen. Durch Glühen an der Luft in einer waſſergashaltenden Flamme verwandeln ſich mehrere in Metalloxyde und laſſen das Fluor fahren, welches, mit dem Hydrogen verbunden, als Flußſäure auftritt. Chlor zerſetzt mehrere Fluorverbindungen. Waſſerhaltende Säuren zerſetzen die Fluormetalle, wenn ſie ſtark ſind, durch Waſſerzerlegung gleich der Schwefelſäure.

Das Fluorcalcium, der Flußſpath, welcher aus 1 At. Fluor und 1 At. Calcium beſteht, findet ſich häufig in mehreren Ländern, entweder in Würfeln und Octaedern kryſtalliſirt und verſchieden gefärbt, oder ungeformt, oder auch als Staub. Künſtlich wird das Fluorcalcium entweder im gallertartigen oder körnigen oder flockenartigen Zuſtande erhalten, mittelſt Zuſammenmiſchen von Kalkſalzlöſungen mit Löſungen von flußſauren Salzen durch doppelte Wahlverwandtſchaft, oder mittelſt Auflöſen der Kalkerde in Flußſäure, ſo wie auch durch Fällung concentrirter Kalkſalzlöſungen mit Flußſäure. Es iſt in Waſſer faſt unlöslich, geſchmacklos, gibt mit kaltem Vitriolöl eine durchſichtige, fadenziehende Flüſſigkeit (das Kieſelhaltende brauſt auf und zeigt dieſe Erſcheinung nicht), welche erſt bei 40° zerſetzt und dadurch unlöslich wird. In Flußſäure iſt es ſehr wenig auflöslich. Wird das Fluorcalcium, vorzüglich der grüngefärbte Flußſpath, in kleine Stücke zerſchlagen und auf einer metallenen Platte im Dunkeln über glühenden Kohlen erwärmt, ſo leuchtet es mit einem lichten, gemeinhin blauen oder grünen Schein, welcher ſich rings um den Stein verbreitet. Man bemerkt das Phosphoreſciren auch, wenn man 2 Stücke Flußſpath im Finſtern aneinander reibt. Wird der Flußſpath in einem Tiegel geglüht, ſo zerſpringt er mit Kniſtern zu kleinen weißen Körnern, die dann nicht mehr leuchten. Wird der Flußſpath im leuchtenden Zuſtande in kaltes Waſſer geworfen, ſo behält er die leuchtende Eigenſchaft, wiewohl ſchwächer, bei; durch Rothglühen geht ſie aber ganz verloren. Obwohl der Flußſpath eine ziemlich heftige Glühhitze zum Schmelzen erfordert, ſo befördert er doch die Schmelzbarkeit der meiſten erdigen Foſſilien, daher man ſich deſſelben häufig bei metalliſchen Operationen als Flußmittels bedient, weshalb er auch ſeinen Namen erhalten hat. Das Fluorcalcium findet ſich auch in geringer Menge in thieriſchen Organismen. Erhitzt man gleiche Theile feingeriebenen Flußſpath und grob zerſtoßenes Glas mit 6 Theilen Vitriolöl gelinde in einer Retorte, ſo entwickelt ſich ein farbloſes Gas, das über Queckſilber aufgefangen werden muß, den Namen Fluorkieſel führt und aus Fluor und Kieſel (Silicium) beſteht. Dieſes Gas

hat ein ſpec. G. von 3,574 und iſt beinahe 48mal ſchwerer, als Waſſerſtoffgas; tropfbarflüſſig hat man es bisher noch nicht erhalten können. Es riecht eigenthümlich ſtechend, erſtickend, dem ſalzſauren Gas ähnlich, röthet Lakmus, iſt nicht brennbar und entzündet auch die gewöhnlichen brennbaren Körper nicht. Kalium, ſtark darin erhitzt, entzündet ſich, mit einem dunkelrothen Lichte brennend, das Gas verſchwindet und eine aus Fluorkalium und Kieſelkalium beſtehende fahlgelbe Maſſe wird gebildet. Mit Metalloxyden zerlegt es ſich in Fluormetalle und Kieſelerde. Abſoluter Alkohol verſchluckt es in großer Menge; ſo wie aber die Auflöſung anfängt ſehr concentrirt zu werden, findet eine Zerlegung des Gaſes ſtatt, Kieſelerde ſcheidet ſich aus und die Flüſſigkeit nimmt einen ätherartigen Geruch an. Mit feuchter Luft in Berührung kommend, raucht das Fluorkieſelgas ſehr ſtark; mit flüſſigem Waſſer zerſetzt es ſich ſogleich, indem von 3 Theilen des Gaſes ſich 1 Theil mittelſt einer zugleich ſtattfindenden Waſſerzerſetzung in Fluorwaſſerſtoffſäure (Flußſäure) und Kieſelerde umwandelt, wobei die erſtere ſich mit den noch unzerlegten 2 Theilen Fluorkieſel zu einer neuen Säure, der Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure, vereinigt und aufgelöſt bleibt, während Kieſelerde ſich gallertartig ausſcheidet. Wenn man das Gas direct aus dem Entbindungsrohr in Waſſer leitet, ſo wird dieſes ſogleich verſtopft; es iſt daher erforderlich, es unter Queckſilber, worüber man Waſſer gießt, zu entwickeln. Da das Waſſer ſehr bald eine gallertartige Beſchaffenheit erhält, ſo muß es von Zeit zu Zeit umgerührt werden, damit das Gas nicht in die Luft entweicht. Erwärmt man die Auflöſung zugleich mit der ausgeſchiedenen Kieſelerde, ſo verdampft ſie, indem die Kieſelfluorſäure wieder die Kieſelerde zerſetzt, und Fluorkieſel und Waſſer entweichen (Mitſcherlich Lehrbuch der Chemie). Die Kieſelfluorſäure wird ebenfalls erhalten, wenn man ganz fein zerriebenen Flußſpath mit eben ſo viel Vitriolöl aus einer gläſernen Retorte in eine Waſſer enthaltende Vorlage deſtillirt, wo ſich weißgraue Dämpfe erheben, die, das Waſſer berührend, Kieſelerde abſetzen und das Waſſer in eine ſaure Flüſſigkeit verwandeln. Man ſeiht, um die Säure von der ausgeſchiedenen Kieſelerde zu trennen, die Flüſſigkeit durch Leinwand und preßt die rückſtändige Erde aus. Die ſo bereitete wäſſerige Kieſelflußſäure iſt eine waſſerhelle, ungefärbte Flüſſigkeit, von rein ſaurem Geſchmack, welche das Glas nicht angreift. Verſucht man ſie zu concentriren, ſo zerlegt ſie ſich, Fluorkieſel geht fort, und Fluorwaſſerſtoffſäure bleibt zurück. Erhitzt man die Kieſelflußſäure in gläſernen Gefäßen, ſo wird das Glas angegriffen, indem die entſtandene freie Fluorwaſſerſtoffſäure das Glas angreift, welches mit der Kieſelflußſäure durchaus nicht der Fall iſt. Die Kieſelflußſäure (Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure) bildet mit den Baſen, wenn dieſe in Überſchuß zugeſetzt werden, Fluorverbindungen und Kieſelerde ſcheidet ſich aus; ſetzt man nur ſo viel von der Baſe hinzu, daß die Kieſelflußſäure geſättigt wird, ſo erhält man eine Verbindung von Fluorkieſel mit einem Fluormetall. Die meiſten dieſer Verbindungen ſind in Waſſer löslich und laſſen ſich auch kryſtalliſirt darſtellen. Fluorkieſelkalium iſt in W. ſehr ſchwer löslich, ſo daß die Eigenſchaft dieſer Verbin-

dung benutzt wird, Kaliſalze, z. B. chlorſaures oder chromſaures Kali, zu zerlegen, um die Säure daraus abzuſcheiden. Bei ſtarker Erhitzung zerfallen die Fluorkieſelmetalle in Fluorkieſel und Fluormetall.

Das Fluor vereinigt ſich mit Bor zu einer eigenthümlichen Gasart, dem Fluorbor, das aus 83,76 Fluor und 16,24 Bor beſteht. Dieſes Gas wird dargeſtellt, wenn man 2 Theile feingeriebenen Flußſpath und 1 Theil verglaste Borarſäure in einem Flintenlaufe bis zum Weißglühen erhitzt und das ſich entbindende Gas über Queckſilber auffängt. Die Borarſäure wird zum Theil zerlegt, der Sauerſtoff derſelben verbindet ſich mit dem Calcium zu Kalkerde, mit welcher der andere Theil borarſaure Kalkerde bildet, und das Bor verbindet ſich mit dem freigewordenen Fluor und entweicht als Gas. Das Fluorborgas iſt farblos und von 2,371 ſp. G., greift das Glas nicht an, raucht ſtark an der Luft, wobei die entſtehenden Dämpfe ungleich dichter ſind, als die, welche das Fluorkieſelgas erzeugt, ſein Geruch iſt ſtechend, der Salzſäure entfernt ähnlich, es röthet Lakmus, iſt zum Einathmen untauglich und brennende Körper erlöſchen darin. Nur Kalium und Natrium, wenn ſie in dem Gas erhitzt werden, brennen in ihm mit rothem Licht und erzeugen, das Gas abſorbirend, eine olivenfarbene Subſtanz, die größtentheils aus Fluorkalium und Boron beſteht. Die gewöhnlichen Metalle zerlegen es ſelbſt in der Weißglühhitze nicht. Organiſche Subſtanzen zerſtört und verkohlt es noch ſchneller, als Vitriolöl. Vom Waſſer wird es in großer Menge abſorbirt; 1 Maas Waſſer nimmt ſein 700faches Volumen davon auf, wobei ſich das Waſſer ſehr ſtark erhitzt, und das ſpec. Gewicht der Auflöſung, welche eine ſchwere, klebrige Flüſſigkeit darſtellt, die im Äußern der Schwefelſäure ähnlich iſt, beträgt 1,77. Unterwirft man die Auflöſung der Deſtillation, ſo entweicht zuerſt etwas Gas, nachher geht ſie unverändert über; ſie kommt erſt bei einer erhöhten Temperatur ins Kochen. Dieſe Auflöſung des Fluorbors in Waſſer (Fluorborſäure) kann man am bequemſten bereiten, wenn man in Flußſäure (Fluorwaſſerſtoffſäure) Borarſäure auflöſt, oder wenn man ein Gemenge von einem Theil verglaster Borarſäure mit 2 Theilen reinem Flußſpath und 12 Th. Vitriolöl in einer gläſernen Retorte (oder beſſer in einer bleiernen Retorte) in eine waſſerhaltende Vorlage überdeſtillirt. Läßt man nur ſo viel Fluorbor in W. ſtrömen, bis es anfängt, ſtark ſauer zu werden, ſo ſondert ſich Borarſäure aus, ſo daß alſo ebenfalls eine ähnliche Zerlegung, wie bei dem Fluorkieſel, ſtatt findet, ſich nehmlich durch Zerſetzung von Waſſer Flußſäure und Borarſäure bildet, und erſtere das unveränderte Fluorbor zur Fluorborſäure auflöſt, die neuerzeugte Borarſäure aber ausgeſchieden wird. Beim Auflöſen der Borarſäure in Flußſäure wird erſtere durch den Waſſerſtoff der Flußſäure zu Boron reduzirt, das mit dem Fluor zu Fluorbor zuſammentritt. Die wäſſerige Flußborſäure iſt im höchſten Grade ätzend und freſſend; bringt man ſie mit Baſen in Berührung, ſo ſcheidet ſich Borarſäure aus, und eine Verbindung von Fluor mit einem Fluormetall wird gebildet. Das Fluorborgas bildet mit Vitriolöl, welches das 50fache Volu-

men des Gaſes aufnimmt, eine dicke, ſchwerfließende, ſtark rauchende Verbindung, aus welcher Waſſer Boraxſäure fällt.

Gelatina. Gallerte.

Bei dem Abkühlen der aus thieriſchen Subſtanzen, als Haut, Fleiſch, Knorpel, Sehnen und beſonders den friſchen Knochen, Hirſchhorn, Hauſenblaſe ꝛc., mit Waſſer bereiteten heißen Auszüge oder Abkochungen erhält man eine allmählig erſtarrende, weiche, elaſtiſch zitternde Maſſe, welche unter dem Namen der Gallerte bekannt iſt und, völlig ausgetrocknet, Leim genannt wird. Im allgemeinen beſtehen alle feſten und weichen thieriſchen Theile nicht nur der warmblütigen Thiere, ſondern auch der Fiſche und Amphibien größtentheils aus Gallerte und Faſerſtoff, nebſt noch anderen Stoffen mehr, und erſtere löſt ſich gänzlich auf, wenn Waſſer ſo oft mit jenen thieriſchen Subſtanzen ausgekocht wird, bis die letzte Quantität Waſſer nichts mehr aufnimmt, wobei der Faſerſtoff ungelöſt zurückbleibt. Die Knochen enthalten in der aus Faſerſtoff und Gallerte beſtehenden Verbindung Knochenſtoff, welcher größtentheils aus phosphorſaurer Kalkerde gebildet iſt. Die Geweihe der Hirſche und Rehe beſtehen, wie die Knochen, aus phosphorſaurer Kalkerde mit Faſerſtoff und Leim. Aber die andern Hörner, Klauen, Hufe, Nägel ſind nur verdichteter Faſerſtoff und Leim ꝛc. ohne Knochenſtoff, obgleich ſie, wie alle thieriſchen Theile, in der Aſche phosphorſauren Kalk hinterlaſſen. Aus den Knochen entfernt man zuerſt durch Behandlung mit verdünnter Salzſäure den Knochenſtoff, wo die Gallerte im Rückſtande bleibt. Die reine Gallerte, den reinen Leim, erhält man durch längeres Kochen der ausgewaſchenen Klauen, Häute, Knochen ꝛc. mit Waſſer, Verdampfen des klaren Auszugs und Behandeln des Rückſtandes mit Alkohol (wobei der Leim ungelöſt zurückbleibt), Auflöſen in kochendem Waſſer, Verdampfen und Reinigen des erhaltenen Leims durch Aufweichen deſſelben in kaltem Waſſer (um die extractiven Theile auszuziehen) ſo lange, bis nichts mehr extrahirt wird, durch Auflöſen in warmem Waſſer, Filtriren der Auflöſung (zur Entfernung des Eiweißes) und Verdampfen des Filtrats. Auf ähnliche Weiſe kann man auch die aus den Knochen zurückbleibende Gallerte reinigen, wenn vorher aus denſelben mittelſt Salzſäure die phosphorſ. Kalkerde entfernt wurde. Die Hauſenblaſe gibt ebenfalls reinen Leim, wenn ihr vorher durch anhaltendes Auswaſchen mit kaltem Waſſer die Salze, das Fleiſchextract, Eiweiß u. ſ. w. entzogen worden ſind. Die Gallerte wird zuweilen aus den Apotheken gefordert und iſt dann nach Weſtrumb (Handb. d. Apothekerk. 3. Aufl. 3. Th. S. 13) auf folgende Weiſe darzuſtellen: Man nehme 1 Pfund friſche, vom Fett und andern Theilen gereinigte Knochen, die man zerſtampfen oder raſpeln läßt, oder auch 4 Kalbsfüße, die zerhackt ſeyn müſſen, und laſſe dieſe in einem zinnernen Keſſel mit 10 Pfund Waſſer unter Erſetzung des verdampfenden Antheils 4 bis 6 Stunden lang kochen. Dann laſſe man die Flüſſigkeit bis auf 3½ Pf. verdampfen, ſeihe ſie durch ein Tuch, nehme das

aufſchwimmende Fett ab und bringe das Durchgeſeihte, nachdem es mit dem zu Schaum geſchlagenen Weißen von 6 Eiern vermiſcht worden iſt, wieder auf's Feuer, damit es noch einigemal aufſiede. Nach Entfernung des Keſſels vom Feuer wird dem Inhalt deſſelben 1 Pfund Rheinwein, 4 Loth Zitronenſaft und 8 Loth Zucker zugegeben, alles durcheinander gerührt, und das Ganze auf einen wollenen Spitzbeutel gebracht. Iſt das Durchlaufende nicht waſſerhell, ſo muß es noch ſo oft auf den Spitzbeutel zurückgegeben werden, bis es ganz klar abfließt. Gerinnt es, ehe es völlig durchgelaufen iſt, ſo nehme man es heraus und erwärme es wieder. Beim Erkalten geſteht dann die Flüſſigkeit zum Gelee (Gallerte), das man mit einigen Tropfen Zuckertinktur färben kann. Aus geraſpeltem Hirſchhorn kann ebenfalls durch lang anhaltendes Kochen mit Waſſer der Leim ausgezogen, und ein ähnliches Gelee bereitet werden. — Wird die Gallerte ganz eingedickt, dann vollends in der Wärme ausgetrocknet, ſo wird ſie feſt und hornartig und heißt im gewöhnlichen Leben Leim. Der bekannte Tiſchlerleim wird aber nicht aus der nach obiger Weiſe dargeſtellten Gallerte gewonnen, ſondern es werden hiezu die Abfälle von Leder, Hörnern, Klauen, Knorpeln ꝛc. mit Waſſer ausgekocht, und die erhaltenen Abkochungen eingedickt. — Die aus Fleiſch bereitete und getrocknete Gallerte gibt die Bouillonkuchen, Suppentafeln, eine gelbbraune, halbdurchſichtige, oder auch braune undurchſichtige, elaſtiſche und hornartige Subſtanz. Dieſe Tafeln löſen ſich in warmem Waſſer auf und geben eine ſchmackhafte Suppe. Von verſchiedenen Ärzten iſt die Gallerte als ein Heilmittel der Wechſelfieber empfohlen worden, zu welchem Zweck ſie aus vollkommen friſchen thieriſchen Theilen bereitet ſeyn muß. Durch Auskochen der Knochen im Papiniſchen Topf wird eine Gallertauflöſung gewonnen, die man zur Verbeſſerung der Rumfordſchen Suppe in Anwendung gezogen hat. Die Knochengallertauflöſung iſt aber allein durchaus nicht nährend, wie Edward (Berz. Jahr. Ber. 12 S. 385) gefunden hat, und es wird hiedurch die ſchon längſt gemachte Erfahrung beſtättigt, daß Nahrungsmittel nur dann nährend ſind und den Wachsthum für alle Theile des lebenden Organismus unterſtützen, wenn ſie gemiſcht ſind. Daß die Knochengallerte nicht alle nährenden Beſtandtheile des Fleiſches enthalte, ſah Berzelius bereits vor 29 Jahren aus ſeinen chemiſchen Unterſuchungen hervorgehen. Die trockne Gallerte, der Leim, iſt geruch- und geſchmacklos, gewöhnlich etwas gelblich gefärbt, ſpröde und elaſtiſch, bleibt an der Luft unverändert, ſchrumpft in der Hitze wie Horn zuſammen, brennt ſchwer unter Verbreitung eines eigenen Leim- dann Horngeruchs und wird nach und nach in Kohle verwandelt. Bei der trocknen Deſtillation liefert die Gallerte beſonders viel flüſſiges kohlenſaures Ammoniak (Hirſchhorngeiſt) und Hirſchhornöl, nebſt etwas ſublimirtem Hirſchhornſalz und verſchiedenen Gasarten, unter Rücklaſſung einer lockern, glänzenden, ſchwer einzuäſchernden Kohle. Sie ſchwillt in kaltem Waſſer auf, wird faſt undurchſichtig, weich und elaſtiſch zähe, ohne ſich merklich zu löſen; der Leim der Hauſenblaſe und der Gewebe junger Thiere löſt ſich allmählig vollſtändig in lauem Waſſer, während je-

ner der Häute, Klauen u. ſ. w. aller Säugthiere wärmeres Waſſer zur Löſung erfordert. Die nicht zu verdünnte Auflöſung erſtarrt beim Erkalten zum Gelee, einer feſten, weichen, zitternden, elaſtiſch zähen Maſſe. Nach Fontenelle (Journ. d. chim. méd. 1832 Févr. S. 81) iſt die durch kochendes Waſſer oder ſeinen Dampf aus Knochen ausgezogene Gallerte nur vermöge einer mehr oder weniger erlittenen Veränderung in heißem Waſſer auflöslich, dagegen die durch Salzſäure aus Knochen dargeſtellte (nehmlich durch Auflöſen des Knochenſtoffs in der Salzſäure in Freiheit geſetzte Gallerte) in kochendem Waſſer nur in ſehr geringer Menge löslich iſt. Setzt man aber ein Alkali oder eine Säure zu, ſo erfolgt die Auflöſung leicht durch kochendes Waſſer. Die Veränderung, welche die Gallerte beim Ausziehen erlitten hat, beſteht in Bildung von Ammoniak oder vielmehr einer Art ammoniakaliſcher Seife, und die Gallerte iſt um ſo löslicher, je mehr ſie von dieſem Product enthält, daher manche eine ſo große Löslichkeit beſitzt, daß ſie an der Luft zerfließt. Übrigens läßt ſich die Gallerte leicht durch Zuſatz von Säure auflöslich machen. Beſſer iſt es aber, die durch Salzſäure aus den Knochen geſchiedene Gallerte 24 Stunden in Waſſer zu maceriren, ſie dann in kleine Stückchen zu ſchneiden, in einem glaſurten irdenen Gefäß mit kaltem Waſſer 2 Linien hoch zu übergießen, das Gefäß mit einem Deckel zu verſchließen und es in einen Ofen, in welchem eben Brod gebacken worden, zu ſtellen. Iſt nach einigen Stunden die Auflöſung vollkommen erfolgt, ſo nimmt man das Gefäß heraus und läßt es erkalten. Die ſo zubereitete Gallerte hält ſich ſehr gut und löſt ſich in kochendem Waſſer auf; ſie enthält zwar auch ein wenig Ammoniakſeife, aber viel weniger, als die, welche zu Bouillontafeln gegoſſen worden iſt. Bekannt iſt es übrigens, daß alle Knochenbouillons ſchwach alkaliſch, die Fleiſchbouillons ſchwach ſauer ſind. Die Auflöſung der Gallerte geht ſchnell mit ſehr ſtinkendem Geruch in Fäulniß über, indem ſich vorher eine Säure erzeugt. Zuſatz von einer Säure ſchützt ſie gegen Fäulniß. Durch wiederholtes Kochen mit Waſſer und Abkühlen geſteht ſie zuletzt nicht mehr. Beim Austrocknen haftet der Leim ſehr feſt auf feſten Körpern, worauf ſich das Leimen gründet. Alkohol, Äther, flüchtige und fette Öle löſen die Gallerte nicht auf; Alkohol ſchlägt ſie aus ihrer Löſung nieder. Der Leim von Hauſenblaſe iſt aber in verdünntem Alkohol löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien löſen die Gallerte auf; die alkaliſche Löſung wird durch Säure nicht gefällt. Chlor ſchlägt aus der Gallertlöſung eine zähe, klebrige, nach Chlor riechende, in Waſſer und Alkohol unlösliche, ſauer reagirende, aus Leim und Chlor beſtehende Verbindung nieder. Salpeterſäure verwandelt ſie in der Hitze in künſtliche Äpfelſäure, Sauerkleeſäure, künſtlichen Gerbſtoff u. ſ. w. In ſehr verdünnter Salpeterſäure löſt ſie ſich zu einer gelben Flüſſigkeit auf, die beim Abdampfen dunkler wird und ſich kurz vor dem Eintrocknen unter Entbindung von Salpetergas und oft mit Funkenwerfen und Flamme ſchnell in eine ſchwammige Kohle verwandelt. Schwefelſäure erzeugt aus der Gallerte und dem Fleiſch zwei verſchiedene neue Subſtanzen, das Leimſüß und Leucin. Die Leimlöſung wird durch meh-

rere Metallſalze gefällt. Eine Auflöſung von Kochſalz und Alaun bringt mit Leimlöſung einen weißen Niederſchlag hervor, worauf ſich das Weißgerben gründet. Die Gerbſtofflöſung reagirt am empfindlichſten auf die Gallertlöſung; ſie fällt letztere in Flocken, die ſich zu einer elaſtiſch zähen Maſſe, der Lederſubſtanz, vereinigen. Das Gerben der Häute beruht auf der Verbindung, die der Leim in den Häuten mit dem Gerbſtoff der Lohbrühe eingeht. Dieſe Verbindung iſt im feuchten Zuſtande weich und elaſtiſch, im trocknen Zuſtande hart und brüchig und im Waſſer unauflöslich, erweicht ſich aber darin. Die Gallerte beſteht aus 47,89 Kohlenſtoff, 7,91 Waſſerſtoff, 27,21 Sauerſtoff und 16,99 Stickſtoff. — Gannal (J. f. prakt. Ch. IV. S. 327) unterſcheidet die bisher unter dem Namen Gelatina und Leim vermengten Stoffe in drei: Géline, Gelin, Stoff der Hauſenblaſe, überhaupt der Stoff, aus welchem die beiden anderen erſt entſtehen; Gélée, Gallerte, aus dem vorigen durch Einwirkung der Wärme und des Waſſers entſtanden; Gelatine, ausgetrocknete Gallerte, Leim des Handels. Die Géline abſorbirt von deſt. Waſſer weit mehr, ungefähr das 8fache, als von gewöhnlichem Waſſer, und Gannal gründet hierauf ſeinen Vorſchlag zur Anwendung des deſt. Waſſers zum Schwellen der Häute in der Gerberei. — Nach Berzelius iſt im thieriſchen Körper keine Gallerte vorhanden, ſondern ſie wird erſt durch mehr oder minder langes Behandeln mit kochendem Waſſer erzeugt. Wiewohl nun die leichte Löslichkeit der ſeröſen Häute (Hauſenblaſe) und das Gerben der Häute für die Präexiſtenz der Gallerte zu ſprechen ſcheinen, ſo iſt jene Meinung doch die wahrſcheinlichere, indem das nöthige lange Kochen der feſten Gewebe, das vorläufige Maceriren der zu gerbenden Häute ꝛc. nebſt der Aufhebung der Cohäſion auf eine chemiſche Umwandlung ſchließen laſſen.

Das Leimſüß (der Leimzucker), welches die Schwefelſäure aus Leim erzeugt, wenn gepulverter Leim, mit dem doppelten Gewicht Vitriolöl angerieben, 24 Stunden damit in Berührung bleibt, und dann weiter wie bei Bereitung des Stärkezuckers behandelt wird, iſt eine im Geſchmack dem Traubenzucker ähnliche, in Waſſer faſt ſo ſchwer wie Milchzucker auflösliche Subſtanz, die harte, zwiſchen den Zähnen krachende Kryſtalle bildet, in Alkohol unauflöslich und zur weinigen Gährung unfähig iſt, ſich in Salpeterſ. ohne Gasentwicklung auflöſt und daraus in Kryſtallen anſchießt.

In dem Fleiſch, im Hirn, im Blutwaſſer ꝛc. iſt nach Thenard ein eigenthümlicher Stoff enthalten, der ſich durch ſeine leichte Löslichkeit in Waſſer und Alkohol, fleiſchbrühähnlichen Geſchmack und ſtarke Fällbarkeit durch Gallustinktur charakteriſirt und den Namen Osmazom erhalten hat. Daſſelbe läßt ſich aus der bis zur Saftdicke abgedampften Fleiſchbrühe mit kaltem Alkohol extrahiren, nach deſſen Verdunſten es als eine rothbraune, an der Luft feuchtwerdende Subſtanz zurückbleibt. Das Osmazom iſt aber kein einfacher organiſcher Stoff, ſondern aus mehreren Salzen und verſchiedenen anderen extractartigen Materien zuſammengeſetzt. — Wird zerhacktes Ochſenfleiſch ſtark ausgepreßt, ſo erhält man eine Flüſſigkeit, die durch Erhitzen von Eiweißſtoff geſchieden und dann filtrirt worden iſt, durch Verdunſten ein

braungelbes Extract (Fleiſchextract) liefert, das durch Behandlung mit Alkohol ſich in zwei Theile trennen läßt. Der Antheil, welcher ſich in Alkohol gelöſt hat, erſcheint nach dem Verdunſten des Alkohols als eine gelbe, durchſichtige, mit kryſtalliniſchen Subſtanzen gemengte extractartige Maſſe (Alkoholextract des Fleiſches), während der in Alkohol von 0,83 ſ. G. unlösliche Rückſtand klebrig und undurchſichtig iſt, eine braune Farbe beſitzt, ſauer reagirt und einen angenehmen Fleiſch- oder Fleiſchbrühgeſchmack hat (Waſſerextract des Fleiſches). Das Alkoholextract beſteht wieder aus 2 verſchiedenen extractiven Subſtanzen, die ſich durch abſoluten Alkohol trennen laſſen, enthält außerdem aber auch noch mehrere Salze. Das Waſſerextract des Fleiſches beſteht aus freier Milchſäure, mehreren Kali- und Natrumſalzen, ferner und hauptſächlich aus dem Zomidin, einer in Ammoniak löslichen, einer anderen gelben, durch Gallustinctur fällbaren, nach gebranntem Brod riechenden, einer durch Gallustinctur nicht fällbaren, aber durch Bleieſſig niederzuſchlagenden, extractiven Subſtanz, einer gummiartigen Materie und aus Kreatin. **Zomidin**, fleiſchſchmeckende Materie wird von **Berzelius** jenes extractive ſtickſtoffhaltige Produkt des Fleiſches genannt, welches beim Kochen und Braten des Fleiſches den bekannten, eigenthümlichen angenehmen Geſchmack annimmt und der Fleiſchbrühe oder der Fleiſchmaſſe mittheilt. Man erhält es am bequemſten aus dem Waſſerextract des Fleiſches nach Entfernung der freien Milchſäure, der Salze, des Kreatins und der übrigen extractiven Subſtanzen als eine braune, extractartige luftbeſtändige Maſſe, welche bei der trocknen Deſtillation viel Ammoniak gibt, in jedem Verhältniß Waſſer ſich auflöſt, in abſolutem Alkohol unlöslich iſt, in Alkohol von 0,83 ſp. G. nur in geringer Menge ſich auflöſt und beim Verdunſten der gelben Löſung gelbes Zomidin zurückläßt. Die wäſſerige Löſung riecht wie Fleiſchbrühe, wird durch Bleizucker gefällt; der Niederſchlag iſt aber in Waſſer etwas löslich und ſchmeckt nach Fleiſch, während der durch Bleieſſig, Zinnſolution und Silberlöſung bewirkte Präcipitat unlöslich iſt und zur Darſtellung des Zomidin dient. Nach **Chevreul** (**Journ. d. Pharm.** 1835 Mai, auch **Ph. Centr.** B. 1836 S. 74) entwickelt ſich beim Kochen des Fleiſches Ammoniak, eine Schwefelverbindung, welche Silberblättchen ſchwärzt, eine Subſtanz von Fleiſchgeruch, eine ſchon im Ochſenfett gefundene Riechſubſtanz, wahrſcheinlich dieſelbe, welche das Thier ausdünſtet, wenn es warm iſt, und die wohl zu den Fettſäuren zu rechnen iſt, endlich eine flüchtige, der Eſſigſäure analoge, aber nur ſparweiſe vorkommende Säure. 500 Grammen möglichſt von Fett ꝛc. befreites Fleiſch gab mit 1½ Litre Waſſer unter fortwährendem Erſatz deſſelben 5 Stunden gekocht eine angenehm ſchmeckende **Bouillon** von 1,0045 ſp. G.; ſie enthielt von Fett befreit und geklärt in 1000 Theilen: Waſſer und Spuren flüchtiger Stoffe 988,570, lösliche Salze 2,900, unlösliche phosphorſ. Bittererde, phosph. Kalk und Eiſenoxyd 0,100. Alſo nur 1,2 PC. organiſche und 0,3 PC. unorganiſche Stoffe. Die organiſchen Stoffe waren folgende: an Gallerte gebundene Milchſäure, gekochtes Eiweiß, eine milde, zuckerartig ſchmeckende Subſtanz und der ſchon oben genannte neue Stoff das **Kreatin** (dann ohn-

fehlbar auch mehr oder weniger von den übrigen im Fleiſch enthaltenen, vorher genannten extractiven Subſtanzen). Das Kreatin, ein dem Asparagin in vieler Hinſicht ähnlicher Stoff, wird durch Behandlung des wäſſerigen Fleiſchextractes mit Alkohol erhalten; es ſcheidet ſich jedoch nur ſehr unvollſtändig aus der Löſung ab; der größte Theil bleibt in der Mutterlauge. Es iſt farblos, kryſtalliſirt, wie Kochſalz, iſt in Waſſer leicht auflöslich, ſchwer in Alkohol löslich und ſoll, wiewohl es ſelbſt ohne Geſchmack iſt, doch dem Fleiſchextract einen ſüßlichen Geſchmack ertheilen.

Das ſchon oben erwähnte, durch Einwirkung der Schwefelſäure auf das Fleiſch der Thiere ſich erzeugende Leucin, welches ſich als eine beſondere organiſche Verbindung darſtellt, wird auf folgende Weiſe erhalten: Fein zerhacktes und mit Waſſer gut ausgewaſchenes Rindfleiſch wird mit einem gleichen Gewicht Vitriolöl übergoſſen, und nach einiger Zeit nur gelinde erwärmt, bis es ſich ganz aufgelöſt hat. Die Auflöſung, von welcher nach dem Erkalten das Fett ſorgfältig abgenommen worden iſt, wird nun mit 3½ Gewichtstheilen (vom Gewicht des angewandten Fleiſches) Waſſer verdünnt, und unter Erſetzen des verdampfenden Waſſers durch 9 Stunden gekocht. Darauf wird die Schwefelſäure durch Kreide neutraliſirt, die vom Gypſe abfiltrirte Flüſſigkeit verdampft, der nach dem Abdampfen bleibende Rückſtand mit Alkohol ausgekocht und die geiſtige Auflöſung wieder bis zur Trockne verdampft. Der jetzt bleibende Rückſtand enthält nach dem Waſchen mit kaltem Alkohol Leucin, welches aber noch mit einer durch Gerbſtoff fällbaren Materie verunreinigt iſt, von welcher letztern man es dadurch befreit, daß man die wäſſerige Löſung deſſelben durch vorſichtig zugetropfte Gerbſtofflöſung fällt. Das Leucin erſcheint dann nach dem Abdampfen in weißen, zwiſchen den Zähnen krachenden, nach Fleiſchbrühe ſchmeckenden, warzenförmig angehäuften Körnern, welche leichter als Waſſer, in letzterem und in Salpeterſäure, in heißem (aber nicht in kaltem) Alkohol leicht löslich ſind. Die wäſſerige Auflöſung des Leucins wird von dem ſalpeterſauren Queckſilberoxydul weiß, übrigens aber von keinem andern Metallſalz, auch nicht durch Gerbſtoff gefällt. Beim Erhitzen ſchmilzt das Leucin erſt über dem Siedpunkt des Waſſers, verbreitet den Geruch nach geröſtetem Fleiſch, ſublimirt ſich aber nur zum Theil unzerſetzt.

Pflanzengallert.

Die Pflanzengallert, Pectin, welche nicht nur im Saft der Johannisbeeren, Himbeeren, Stachelbeeren, ſondern auch in dem der Pflaumen, Äpfel, Aprikoſen und anderer fleiſchiger Früchte vorkommt, hat zwar mit der thieriſchen Gallert das gemein, daß ſie ebenfalls eine zitternde weiche Subſtanz bildet, unterſcheidet ſich aber von ihr nicht nur in ihren übrigen Eigenſchaften, ſondern auch vorzüglich dadurch, daß ſie in ihrer Miſchung keinen Stickſtoff enthält, ſondern bloß aus Waſſerſtoff, Kohlenſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt iſt. Ausgepreßter Johannisbeerenſaft gelatinirt nach einiger Zeit;

trennt man den flüſſigen Theil durch ein Tuch und wäſcht den Rückſtand mit wenig kaltem Waſſer ab, ſo nimmt dieſes den Farbſtoff hinweg und die Pflanzengallert erſcheint faſt farblos. Am leichteſten wird ſie durch Alkohol getrennt, der den Saft zu einer zitternden gallertartigen Maſſe umändert, die man bloß allmählig auszupreſſen und gut mit verdünntem Alkohol zu waſchen braucht, um das Pectin in hinreichender Reinheit zu erhalten. Das Pectin ſtellt ſich in getrocknetem Zuſtande in Geſtalt halb durchſichtiger häutiger Stücke, vom Anſehen des Fiſchleims und von fadem oder keinem Geſchmack, dar. Im kalten Waſſer ſchwillt es, wie Traganthſtoff, auf, ſich zuletzt vollkommen zu einer kleiſterähnlichen, das Jod aber nicht bläuenden Maſſe geſtaltend, die beim Umkehren des Gefäßes nicht herausfällt, ſich aber mit mehr Waſſer in eine dick ſchleimige Auflöſung verwandelt. Bei der Siedhitze ſcheint das Waſſer weniger Wirkung auf das getrocknete Pectin zu haben, als bei gewöhnlicher Temperatur. Auch in ſehr verdünntem Alkohol löſt ſich das Pectin in der Siedhitze auf, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur gefällt. Es röthet Lakmus nicht, beſitzt auch nicht die leimenden Eigenſchaften des arabiſchen Gummi oder der thieriſchen Gallert. Die Auflöſung wird durch Baryt-, Blei-, Kupfer-, Queckſilber- und Eiſenoxydſalze gallertartig gefällt, nicht aber durch Gallusaufguß. Salpeterſäure verwandelt es in Kleeſäure und Schleimſäure. Es iſt nicht fähig, den Zucker für ſich in Gährung zu verſetzen; dieſe tritt in den Fruchtſäften nur dann ein, wenn das azothaltige Prinzip, welches dieſe Säfte enthalten, noch nicht daraus entfernt worden iſt. Bei der trocknen Deſtillation entwickelt das Pectin, ohne zuvor zu ſchmelzen, Brenzöl und ein ſehr acides, von Ammoniakgehalt freies, Product. Eine der charakteriſtiſchſten Eigenſchaften des Pectins iſt, durch die ſchwächſte Spur eines fixen Alkali oder einer alkaliſchen Erde in eine eigenthümliche Säure, pectiſche Säure, verwandelt zu werden, während Ammoniak dieſen Erfolg nicht hervorbringt. Dieſe Umänderung des Pectins in Säure zeigt ſich dadurch, daß die mit Alkali verſetzte Auflöſung des Pectins beim nachherigen Hinzufügen von Säure zu einer einzigen durchſichtigen Maſſe von pectiſcher Säure coagulirt, während vorher Säuren keine Veränderung in der Flüſſigkeit hervorbrachten. Auch durch kohlenſaures Kali wird das Pectin in pectiſche Säure verwandelt, nicht aber durch kohlenſaures Natrum.

Die pectiſche Säure, Gallertſäure (Acidum pecticum) iſt im Pflanzenreiche ſehr verbreitet. Sie kommt ſchon gebildet in vielen Wurzeln, Kartoffeln, Möhren, Sellerie, Zwiebeln, Grindwurzeln, Gichtroſen, Rüben ꝛc. vor. In den gerbſtoffhaltigen Rinden, wie in denen der Eichen, Fichten, Tannen, wahrſcheinlich aller friſchen Baumrinden überhaupt, in den Stängeln und Blättern der krautartigen Gewächſe und den ſchon oben erwähnten Fruchtſäften kommt zwar nur ihre Grundlage das Pectin vor; dieſes wird aber auf vorangezeigte Weiſe leicht durch Alkalien in dieſe Säure verwandelt. Wenn man Eichenrinde, die eine bedeutende Menge Pectin enthält, mit Waſſer auskocht, den Abſud ſchwach mit Kali überſättigt, und dann Salpeter- oder Eſſigſäure zuſetzt, ſo ſcheidet ſich die pectiſche Säure ſogleich gelécar-

tig ab. Letztere erhält man rein, wenn man zerriebene Möhren oder gelbe Rüben auspreßt, 50 Theile des Rückstands mit 300 Theilen deſtill. oder Regenwaſſer und 1 Theil Ätzkali oder 2 Theil doppelt kohlenſ. Kali anrührt und eine halbe Stunde lang kocht, ſodann die erhaltene Flüſſigkeit kochend heiß durch Leinwand ſeiht, die rückſtändige Maſſe auspreßt, ebenfalls colirt und die erhaltene pectiſchſaure Kalilauge mit ſo viel reiner Salzſäure verſetzt, als zur Sättigung des zu ihrer Bildung verwandten Alkalis erforderlich iſt. Man kann auch die pectiſchſaure Kalilöſung mit Chlorcalciumlöſung zu pectiſchſaurer Kalkerde fällen und dieſelbe nach gehörigem Auswaſchen mit verdünnter Salzſäure zerſetzen. Die Gallertſäure fällt als eine farbloſe gallertartige Subſtanz zu Boden, iſt durchſichtig, farblos, ſchmeckt auch, noch ſo ſorgfältig mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, ſchwach ſäuerlich und röthet Lakmus. In kaltem Waſſer ſchwillt ſie zwar ein wenig auf, iſt aber darin faſt unlöslich; in vielem heißen Waſſer iſt ſie jedoch löslich, und die heiße Löſung gelatinirt durch Erkalten allein nicht, wohl aber bei Zuſatz von Alkalien, Säuren, Salzen und Zucker. Sie iſt eine ſchwache Säure, treibt aber doch die Kohlenſäure aus den kohlenſauren Salzen aus, verbindet ſich mit den Alkalien zu leicht auflöslichen, mit den alkaliſchen Erden und baſiſchen Erzmetalloxyden aber zu unauflöslichen Salzen. Vorzüglich hat ſie eine ſtarke Verwandtſchaft zu Kupferoxyd und Bleioxyd und wird daher bei Kupfervergiftungen als Gegenmittel empfohlen. Die in Waſſer aufgelöſten gallertſauren Alkalien ſind geſchmacklos, gerinnen beim Vermiſchen mit Alkohol, Zucker, Kochſalz und andern Salzen. Verſetzt man eine Auflöſung des Pectins in Waſſer mit einem großen Alkaliüberſchuß, ſo fällt ſofort das ganze Pectin, in baſiſch pectiſchſaures Alkali verwandelt, nieder. Die Gallertſäure gibt bei der trocknen Deſtillation die gewöhnlichen Producte der trocknen Deſtillation ſtickſtofffreier organiſcher Subſtanzen. Durch Salpeterſäure wird ſie in der Wärme in Schleimſäure und Kleeſäure, und durch überſchüſſige Alkalien beim Erhitzen mit dieſen in Kleeſäure verwandelt. Sie beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff in noch nicht genau bekannten Verhältniſſen. Das Pectin unterſcheidet ſich von der Gallertſäure durch ſeine Löslichkeit in kaltem Waſſer und Nichtfällbarkeit ſeiner Auflöſung in ammonikaliſchem Waſſer durch Säuren. Beide, das Pectin und die Pectinſäure, verurſachen zuſammen die Geléebildung in eingekochten, mit Zucker verſetzten ſauren Fruchtſäften. Die Pflanzengallert, welche, mit den übrigen Subſtanzen des Fruchtſaftes und mit Zucker verbunden, ein angenehm ſchmeckendes Gelée darſtellt, wird auch zuweilen aus den Apotheken verlangt. Man quetſcht die Früchte, z. B. Johannisbeeren, Himbeeren, Kirſchen, preßt den Saft gleich nach dem Quetſchen aus und bringt ihn mit eben ſo viel Zucker dem Gewicht nach, in einem zinnernen Keſſel zum Feuer. Dieſe Miſchung wird etwa eine halbe Stunde gekocht, dann auf 2 Pfund Gelée mit dem Weißen von 3 Eiern, das zu Schaum geſchlagen worden, vermiſcht, nochmals aufgekocht und durch einen reinen wollenen Beutel gegoſſen. Die klare Flüſſigkeit, die in der Kälte gerinnen wird, füllt man noch warm in kleine trockene

Gläſer und hebt ſie an einem kalten Orte auf. Setzt man nicht ſo viel Zucker hinzu, als nöthig iſt, um den wäſſerigen Antheil des Safts zu abſorbiren, ſondern ſucht man den erforderlichen Grad der Concentration durch anhaltendes Kochen zu erhalten, ſo ereignet es ſich oft, daß die Miſchung die Eigenſchaft, zu gerinnen, verliert, und das Gelée nicht zu Stande kommt. Das Quitten-Gelée wird bereitet, wenn man etwa 12 Stück Quitten in Stücke ſchneidet, ſie mit Waſſer weich kocht, die Flüſſigkeit abſeiht, auf 3 Pfund derſelben 2 Pfund Zucker nimmt und die Miſchung über gelindem Feuer in einem zinnernen Keſſel erhält, bis ein Tropfen derſelben, den man auf einen kalten Teller fallen läßt, gerinnt. Wird der Saft nun klar in Formen gegoſſen, ſo kann er nach dem Erkalten in längliche Stücke zerſchnitten werden. Reibt man dagegen die gekochten Quitten durch ein grobhaariges Sieb, ſchüttet dazu halb ſo viel geſtoßenen Zucker und dampft die Miſchung über Feuer unter beſtändigem Umrühren bis zur Härte eines Teiges ab, ſo entſteht das Quittenbrod (Panis Cydoniorum). Praconnet empfiehlt die Gallertſäure zur ſchnellen Darſtellung verſchiedener Arten Pflanzen-Gelées; ſo nimmt er z. B. zur Bereitung des Zitronengelées 1 Theil friſch gefällte Gallertſäure in Gallertform, die durch Abtropfen von dem Überſchuß von Waſſer befreit iſt, vermiſcht dieſe mit 8 Theilen deſtill. Waſſer und ſetzt in kleinen Mengen eine ſehr verdünnte Auflöſung von ſirem Ätzkali hinzu, bis die Gallertſäure geſättigt iſt, was geröthetes Lakmuspapier zeigt; er läßt dann in der erwärmten Flüſſigkeit 3 Theile Zucker zergehen, wovon etwas mit Zitronenſchale abgerieben worden, ſetzt ein wenig verdünnte Salz- oder Schwefelſäure hinzu und rührt das Ganze um, worauf es beim Erkalten zu Gelée gerinnt. Simonin (ſ. B. Rep. 2. B. S. 237) hat ebenfalls ein Verfahren beſchrieben, die Gallertſ. zur Geléebereitung anzuwenden, das ſich jedoch nicht beſonders empfiehlt. Groſſulin iſt mit Pectin identiſch.

Hydrargyrum. Mercurius vivus. Queckſilber.

Das Queckſilber kommt im gediegenen Zuſtande häufig vor, noch häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Zinnober, dann auch mit Silber amalgamirt als Silberqueckſilber. Als Chlorqueckſilber findet es ſich zwar auch natürlich, allein nur ſehr ſelten; etwas häufiger erſcheint es in Verbindung mit Schwefelkohlenſtoff im Queckſilberlebererz. Die bedeutendſten Queckſilbergruben ſind zu Idria in Krain, zu Hozowitz in Böhmen, bei Moſchel im bairiſchen Rheinkreiſe, in Spanien, in China und in Oſt- und Weſtindien. Das Queckſilber wird auf die Weiſe gewonnen, daß man die Queckſilbererze bald in Retorten oder Töpfen, bald in beſondern Öfen, in denen ſie unmittelbar vom Flammenfeuer berührt werden, deſtillirt. Dem mit Schwefel verbundenen Queckſilber wird der Schwefel durch einen Zuſatz von gebranntem Kalk oder Eiſenhammerſchlag entzogen, oder man ſucht ihn vermittelſt hinzutretender Luft zu verbrennen; die Queckſilberdämpfe verdichten ſich entweder in angefügten Vorlagen, oder ſie werden in lange Canäle oder in Kammern geleitet. Eiſerne Retorten, in denen man das gepochte Erz mit ungelöſchtem Kalk

der Deſtillationshitze ausſetzt und das Queckſilber in gläſerne, Waſſer enthaltende, Vorlagen übertreibt, werden zu dieſer Arbeit am zweckmäßigſten gefunden. Das Queckſilber wird gewöhnlich in großen Flaſchen von geſchmiedetem Eiſen ausgeführt, die mit einer gut ſchließenden Schraube verſchloſſen ſind, und circa 70 Pfund halten. Das aus Oſtindien und Spanien kommende Queckſilber wird in feſt zugebundenen, gegen 150 Pfund ſchweren Schläuchen von Ziegenfell verſchickt. Von den Großhändlern bekommt man aber das Queckſilber nie im reinen Zuſtande; iſt es ja etwa mit andern Metallen nicht merklich verunreinigt oder nicht abſichtlich verfälſcht, ſo iſt es doch ſelten ganz ſchmutzfrei. Befindet ſich das käufliche Queckſilber bloß in letzterem Fall, ſo kann man es von dem daran haftenden Staub, Fäſerchen ꝛc. mittelſt bloßen Drückens durch recht dichte, doppelte, befeuchtete Leinwand, oder mittelſt Preſſen durch Leder, oder, indem man es durch eine trichterförmige, unten ganz engmündige Papiertute wiederholt laufen läßt, ſäubern; von anhängendem Fettſchmutz aber durch Schütteln mit etwas klarer Ätzkaliauflöſung, nachheriges Waſchen mit ein wenig eſſigſaurem Waſſer und Wiederabtrocknen auf Fließpapier reinigen. Auch dadurch läßt ſich dem Queckſilber anhängendes Fett entziehen, wenn man das Queckſilber in einer eiſernen Pfanne unter zerlaſſenes Wachs agitirt und das aus dem erkaltenden Gemeng beim nachmaligen langſamen Schmelzen niederſinkende, gereinigte Queckſilber ſammelt. Gewöhnlich iſt aber das käufliche Queckſilber abſichtlich mit andern Metallen, als Blei, Zinn, Wismuth verfälſcht, welche fremden Beimengungen oft ¼ des Ganzen betragen. Dieſe Verunreinigung läßt ſich ſchon erkennen an dem matten Glanz des Queckſilbers, an einer gewiſſen Zähflüſſigkeit deſſelben, wenn man es über eine Glastafel laufen läßt, und daß es ſich äußerſt ſchnell mit einem grauen Staub (Oxyde der fremden Metalle) überzieht, wenn es in einem Glaſe geſchüttelt wird. Da das Queckſilber ſich bei einer Temperatur von 285—288° R. in Dampf verwandeln läßt, ſo gibt die Deſtillation ein Mittel an die Hand, es von jenen Verunreinigungen, die bei dieſer Temperatur feuerbeſtändig ſind, zu befreien. Zu dieſer Deſtillation kann man ſich eiſerner oder irdener Retorten, die geradezu ins Feuer zu legen ſind, oder auch gläſerner Retorten bedienen, welche letztere aber bei ihrem Gebrauch ins Sandbad oder in einen geräumigen Schmelztiegel gelegt werden müſſen. Dem Schmelztiegel wird dann im Ofen eine ſo ſchräge Lage gegeben, daß der Tiegelrand auf einer Seitenwand des Ofens ruht und einige Zoll über dieſelbe herausreicht. Der Boden des Tiegels iſt mit Sand zu bedecken, auf den die Retorte geſetzt und völlig mit Sand umgeben wird. Eiſerne und irdene Retorten können ſo weit mit Queckſilber angefüllt werden, daß ⅔ bis ¾ ihres Raums leer bleiben; in gläſernen Retorten laſſen ſich aber mit Leichtigkeit und ohne Gefahr nicht mehr als 3 höchſtens 4 Pfund auf einmal deſtilliren. Sowohl im offenen Feuer, als im Tiegel oder Sandbad muß der Retorte eine möglichſt ſchiefe Lage gegeben werden, damit der Hals herabhängt, wodurch das Abfließen des in demſelben verdichteten Queckſilbers beſchleunigt wird. Die Vorlage wird unlutirt angefügt und ſo weit mit Waſſer gefüllt,

daß die Mündung des Retortenhalſes ohngefähr $\frac{1}{2}$ Zoll von demſelben entfernt iſt. Man kann auch die Vorlage ganz weglaſſen und an deren Stelle um den Hals der Retorte einen Bogen Fließpapier in Geſtalt einer Tute befeſtigen, die etwa 8 bis 10 Zoll lang iſt; die untere Öffnung derſelben leitet man in eine Schüſſel mit Waſſer, das Papier wird bis oben herauf naß, ſich dicht um den Retortenhals anlegend, der aber ſelbſt nicht in das Waſſer reichen darf. Man gibt nun vorſichtig nach und nach verſtärktes Feuer, dieſes bis zum Kochen des Queckſilbers verſtärkend, und unterhält es ſo lange gleichförmig, bis das Queckſilber bis auf einen geringen Rückſtand übergegangen iſt. Die Arbeit iſt der Rectifikation des Vitriolöls ähnlich und geht ſo ſchnell zu Ende. Die Queckſilberdämpfe verdichten ſich ſchon im Retortenhals, noch leichter aber in dem naſſen Papier-Cylinder vollkommen und fallen in Tropfen in das unterſtellte Waſſer herab. Wollte man kein Waſſer vorſchlagen, ſo würden die heißen Dämpfe die Vorlage ſprengen. Die fremden Metalle bleiben mit einem Überreſt von Queckſilber in der Retorte zurück. Bei zu ſtarkem Kochen des Queckſilbers geht auch zugleich ein Theil der fremden Metalle mit über, welches ſelbſt auch bei ſorgfältiger geleiteter Temperatur nicht ganz zu beſeitigen iſt, theils weil das Metall im Kochen bisweilen Tropfen aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, theils weil gewiſſe Legirungen, z. B. Zinnamalgama, wie es die Spiegelfabrikanten brauchen, zum Theil mit dem Queckſilber überdeſtilliren. Berzelius empfiehlt vorher $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Eiſenfeile in die Retorte zu bringen und dann das Queckſilber hineinzugießen. Das Eiſen bedeckt die Oberfläche des Queckſilbers, verhindert das Aufſpritzen deſſelben und beſchleunigt das Verdampfen. Statt der Eiſenfeile läßt die preuß. Pharm. gedrehten Eiſendraht anwenden. Weſtrumb (Handb. d. Apothekerk. 6. Abth. S. 273) erhielt völlig reines Queckſilber, als er ein mit Zinn und Wismuth verunreinigtes Metall über $\frac{1}{8}$ Pottaſche abdeſtillirte. — Das Queckſilber läßt ſich auch reinigen, wenn es mit Vitriolöl mehrere Wochen lang kalt ſtehen bleibt, wo die Säure die fremden Metalle orydirt, ſie in ſchwefelſaure Salze verwandelt, das Queckſilber aber in dieſer Temperatur nicht angreift. Am zweckmäßigſten bedeckt man eine 1 bis 2 Zoll hohe Lage Queckſilber $\frac{1}{2}$ bis 1" mit engliſchem Vitriolöl und läßt es unter öfterem Schütteln ſo lange damit in Berührung, als ſich noch Salz bildet, und wäſcht dann das Queckſilber mit deſtill. Waſſer ſorgfältig aus. Ähnlich iſt die Methode, das Queckſilber mit einer geringen Quantität Salpeterſäure oder mit einer Sublimatauflöſung zu digeriren, wodurch ebenfalls die fremden Metalle wegen näherer Verwandtſchaft ſowohl zum Sauerſtoff als zum Chlor aufgelöſt werden. Allein weder durch Deſtillation, noch bei Befolgung der eben beſchriebenen Verfahrungsarten wird das Queckſilber völlig rein erhalten; ein ſolches kann nur durch Zerlegung des Zinnobers mittelſt Eiſenfeile oder Kalkerde oder durch Zerlegung des Queckſilberſublimats mit Waſſer und metalliſchem Eiſen in hoher Temperatur gewonnen werden. Man menge 1 Th. reine Eiſenfeile mit 2 Theilen Zinnober, bringe dieß Gemenge in eine Retorte und deſtillire das Queckſilber auf die bereits beſchriebene Art herüber.

Es zeigt ſich bei dieſer Arbeit ein unangenehmer Geruch, verbrannten Haaren ähnlich, und das Queckſilber erſcheint mit einer ſchmutzigen Haut überzogen, daher es, wie oben angegeben worden, durchs Preſſen in Leder ꝛc. gereinigt werden muß. Die Zerlegung des Zinnobers erfolgt ſehr leicht und ſo, daß gar kein mechaniſches Aufſtoßen ſtatt findet, wenn man den Zinnober, mit 6 mal ſeines Gewichts Mennige vermengt, deſtillirt. Der Schwefel iſt dem Eiſen und dem Blei näher verwandt als dem Queckſilber, ſcheidet dieſes daher aus, indem er an jene Metalle übergeht, wobei er aber auch zum Theil durch den Sauerſtoff des Bleioxyds in Schwefelſäure verwandelt wird, ſo daß gleichfalls etwas ſchwefelſaures Bleioxyd entſteht. Winckler hat vorgeſchlagen, Schwefelqueckſilber künſtlich zu bereiten, und dieſes auf Queckſilber zu benützen. Man ſoll zu dieſem Endzweck 1 Theil Schwefel in einem flachen irdenen Gefäß ſchmelzen und 6 Th. käufliches Queckſilber zuſetzen, hierauf die Miſchung unter beſtändigem Umrühren mit einem Glasſtabe ſo lange mäßig erhitzen, bis dieſelbe in eine ſchwarze Maſſe übergegangen iſt, in welcher kein unaufgenommenes Queckſilber mehr erkannt werden kann; ſobald nun der Act der Verbindung mit Entflammung des Gemiſches erfolgt iſt, wird die Flamme durch Bedeckung des Gefäßes mit einem paſſenden Deckel erſtickt. Aus dem erhaltenen Schwefelqueckſilber wird, nachdem es mit ſeinem gleichen Gewicht Ätzkalk genau vermengt worden, durch Deſtillation das reine Queckſilber abgeſchieden. Die gleichzeitig mit entſtandenen fremden Schwefelmetalle bleiben bei dem Schwefelcalcium in der Retorte zurück. Auf naſſem Wege iſt reines Queckſilber darzuſtellen, wenn man eine beliebige Quantität Queckſilberſublimat in einem blanken eiſernen Keſſel mit Zuſatz einer hinriechenden Menge deſt. Waſſers und Hinzufügung von eiſernen Nägeln unter fortwährendem Umrühren mit einem eiſernen Spatel ſo lange kocht, bis der zuletzt genommene reine Spatel nicht mehr mit Queckſilberkügelchen überzogen wird. Das Chlor tritt wegen näherer Verwandtſchaft an das Eiſen, und Queckſilber ſcheidet aus; dieſes muß mit Salzſäure und Waſſer abgewaſchen und getrocknet werden. Karſten (Archiv für Mineralogie ꝛc. 1. S. 181) behandelt das mit electropoſitiven Metallen, wie Kupfer, Blei, Zinn, Arſen, Wismuth ꝛc., verunreinigte Queckſilber mit Eiſenchlorid- oder Kupferchloridauflöſung, indem er daſſelbe mit dieſen Auflöſungen übergießt und öfters ſchüttelt, wobei die das Queckſilber verunreinigende Metalle ſich in Chlorüre verwandeln, das angewandte Chlorid aber ebenfalls in Chlorür zurückgeht. Das Queckſilber bleibt ungeändert und von jenen Verunreinigungen befreit zurück. Silberamalgam läßt ſich aber auf dieſe Weiſe nicht vom Silber befreien; denn da das Silber mehr electronegativ iſt, als Queckſilber, ſo bleibt das Silber ungeändert, das Queckſilber aber wird in Calomel verwandelt. Reines Queckſilber erhält man ferner auch noch bei Bereitung des Sauerſtoffgaſes aus dem rothen Queckſilberoxyd. Räthſelhaft bleibt übrigens das von Weſtrumb, Prouſt u. a. m. beobachtete Auftreten des Queckſilbers bei der Salzſäurebereitung aus Kochſalz mittelſt Vitriolöl. Reimſch (B. Rep. 6 B. S. 210) ſucht zwar zu beweiſen, daß bei jenen Beobachtungen die für

eine Erzeugung des Queckſilbers zu ſprechen ſcheinen, bloß eine zufällige Verunreinigung mit Queckſilber ſtatt gefunden habe, allein dieſe Erklärung iſt durchaus ungenügend, denn es ſind zu viele Thatſachen vorhanden, die eine ſolche Erzeugung des Queckſilbers aus ſeinen freilich noch unbekannten Beſtandtheilen beſtätigen, daß dieſelbe wohl nicht länger bezweifelt werden darf.

Das Queckſilber iſt ein Metall von dem Glanze und der Farbe des Silbers, das in der gewöhnlichen Temperatur der Atmoſphäre ſtets in flüſſiger Form erſcheint. Allein ſelbſt die geringe Wärme, welche bei einem hohen Grade der Winterkälte weit unter dem Eispuncte des Waſſers ſtatt findet, reicht hin, das Queckſilber flüſſig zu erhalten, ſo daß es erſt bei —32° R. in den feſten Zuſtand übergeht. Pallas fand das Queckſilber in Sibirien bei einer natürlichen Kälte gefroren, und die durch Vermiſchen des trocknen Chlorcalciums mit Schnee entſtehende Kälte veranlaßt ebenfalls das Feſtwerden des Queckſilbers. Bei dieſem Gefrieren kryſtalliſirt es nicht ſelten in Octaëdern oder Nadeln. Das feſte Queckſilber ſieht faſt, wie Silber, aus, iſt auch ſo biegſam, läßt ſich (mit hinlänglich kalten Werkzeugen) ſtrecken und ſchneiden, gibt einen dumpfen Klang, wie Blei, von ſich, und hat ein ſpec. Gew. von 14,39, während das flüſſige nur 13,5—13,6 Eigenſchwere beſitzt. Es gehört übrigens zu den Körpern, welche beim Übergang aus dem flüſſigen in den feſten Zuſtand ſich bedeutend zuſammenziehen. Das tropfbar flüſſige Queckſilber verhält ſich, wie jedes andere geſchmolzene Metall. Es ſteht auf Körpern, die es nicht anziehen, Stein, Holz, Papier, mit convexer Oberfläche, adhärirt auch nur wenig am Glaſe; in metallenen Röhren hingegen, mit denen es cohärirt, ſteht es mit concaver Fläche. Kleine Klümpchen deſſelben haben deſto vollkommener die Geſtalt von Kugeln, je kleiner ſie ſind; je größer ſie ſind, deſto mehr werden ſie durch ihre Schwere platt gedrückt. Auf geneigten Ebenen ſolcher Körper, die es nicht anziehen, läuft es vermöge ſeines großen Gewichts ſchnell fort, wenn ſie auch nur wenig geneigt ſind. Es läßt ſich durch den Druck in eine ſehr große Menge kleine Tröpfchen zertheilen, zerfällt ſogar nach Böttger (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 142 Note), mit concentrirter Eſſigſäure geſchüttelt, zu dem feinſten Mehl, ohne daß die Kügelchen wieder zuſammengehen. Schüttet man das Queckſilber auf ein Leder oder in einen ledernen Beutel ohne Nath und windet das Leder zuſammen, ſo ſtrömt es, wie ein feiner Silberregen durch die Poren des Leders; der Grund dieſer feinen Zertheilung liegt eben in dem Mangel der Anziehung zum Leder. Das Queckſilber iſt ein ſehr guter Wärmeleiter; ein Stück rothglühendes Eiſen in daſſelbe getaucht, welches in der Luft, ſelbſt unter Waſſer, noch einige Zeit fortglühen würde, hört faſt in demſelben Augenblick zu glühen auf. Steckt man die Hand in das Queckſilber, ſo entſteht ein Gefühl von Kälte, weil das Queckſilber der Haut ſchnell einen Theil des Wärmeſtoffs entzieht. Feſtes Queckſilber bringt aber beim Anfühlen Brandblaſen, wie glühendes Eiſen hervor. Durch die Wärme wird es ſtärker ausgedehnt, als irgend eins der übrigen Metalle; dabei dehnt es ſich in allen Temperaturen bis zu ſeinem Siedpunkt gleichförmig aus. Schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur ſowohl im luftleeren, als im lufterfüllten Raume erheben ſich vom Queckſilber Dämpfe, wie ſich theils an der Verminderung einer Quantität Queckſilber bemerken läßt, das der Luft dargeboten wird, theils an den Wirkungen, welche das Queckſilber auf Queckſilberarbeiter auch in niedriger Temperatur ausübt. Man darf auch nur einen Tropfen Queckſilber in eine Bouteille ſchütten und am Pfropfen, mit dem man dieſelbe verſchließt, ein Goldblatt befeſtigen, ſo wird man dieſes nach einigen Tagen amalgamirt finden. Die Dämpfe des Queckſilbers ſind ſehr elaſtiſch; verſtattet man ihnen keinen freien Abzug, ſo nimmt bei verſtärkter Hitze die Elaſtizität derſelben ſo zu, daß ſie die ſtärkſten Gefäße durchbrechen können. An der Luft wird das Queckſilber, wenn nicht zugleich Wärme mitwirkt, nicht verändert; verliert es an derſelben ſeinen Glanz und bedeckt es ſich mit einem ſchwarzen oder dunkelgrauen Häutchen, ſo deutet dieß auf eine Beimiſchung fremder Metalle. Auch beim Schütteln des Queckſilbers mit atmoſphäriſcher Luft oder mit Sauerſtoffgas bleibt es metalliſchglänzend und nur, wenn ihm fremde Metalle beigemiſcht ſind, bildet ſich beim anhaltenden Schütteln mit atmoſphäriſcher- oder Sauerſtoffluft ein graues Pulver, aethiops per se, welches aber nur ein Gemenge von fein zertheiltem Queckſilber und etwas wenigem Queckſilberoxydul mit den Oxyden der beigemiſchten fremden Metalle iſt. Unreines Queckſilber kann daher durch Schütteln mit Luft, wie ſchon Prieſtley beobachtete, bis auf einen gewiſſen Grad von den fremden Metallen befreit werden. Wird das Queckſilber aber bei Zutritt der Luft unter Mitwirkung von Waſſer in einer kleinen Flaſche geſchüttelt, ſo verwandelt es ſich ſchon nach einigen Minuten in ein graues Pulver, welches aber nichts Anderes iſt, als fein zertheiltes, mit Waſſer vermiſchtes Queckſilber. Auf Löſchpapier gelegt, wird das Waſſer plötzlich eingeſogen, und das Metall erſcheint wieder glänzend. Wenn das Schütteln mit wenig Waſſer, jedoch mehrere Stunden lang fortgeſetzt wird, ſo entſteht ein Pulver von derſelben Natur, das aber das Waſſer inniger gebunden enthält, es daher beim Trocknen nicht an das Löſchpapier abgiebt, ſondern es nur beim Erhitzen in einer Retorte unter Abſcheidung von metalliſchem Queckſilber fahren läßt. Äther und Terpentinöl verhalten ſich gegen das Queckſilber auf ähnliche Art wie das Waſſer; das mit Äther entſtandene ſchwarze Pulver iſt dem ſchwarzen Queckſilberoxydul täuſchend ähnlich, wird aber, der Luft ausgeſetzt, ſchnell zu Metall. Abſoluter Alkohol, mit Queckſilber geſchüttelt, bildet nicht dieſes ſchwarze Pulver. Wenn man Queckſilber mit feſten pulverigen Körpern, wie mit Graphit, Krebsſtein, Gummi, Zucker, Weinſtein u. ſ. w. oder mit Fett u. dgl. anhaltend reibt, ſo zertheilt es ſich ſehr fein, verliert ſeinen flüſſigen Zuſtand (wird getödtet, Extinctio Mercurii) und verwandelt ſich in ein graues Pulver (Aethiops graphitialis, Aethiops alcalisatus, Mercurius gummosus,- saccharatus,- tartarisatus etc., Unguentum mercuriale), in welchen Präparaten ſelbſt unter der Lupe, wenn ſie ſorgfältig bereitet worden ſind, keine Metallkügelchen mehr zu erkennen ſind, welche aber Meſſing, Gold, Silber u. m. a. augenblicklich amalgamiren und bei Entfernung jener

Körper oder durch längere Ruhe wieder in flüſſiges Queckſilber verwandelt werden. Das Queckſilber wird von reinem Waſſer weder aufgelöſt, noch oxydirt; doch ſcheint das Metall eine kleine Menge W. mit ſich vereinigen zu können, da eine Zeitlang Eiſen, in daſſelbe getaucht, oxydirt wird. Girardin konnte in der Abkochung ſowohl des reinen, als des mit andern Metallen verunreinigten Queckſilbers keine Spur dieſes Metalls auffinden. Die wurmtödtenden Eigenſchaften, welche das mit Queckſilber gekochte Waſſer beſitzen ſoll, können daher nicht von aufgelöſtem Metall oder darin vertheiltem Oxyd abhängen und ſind bis jetzt nicht zu erklären. Das Queckſilber wird im metalliſchen Zuſtande außer in den eben angeführten Verbindungen auch mit Gummiſchleim vermengt als Arzneimittel angewendet; es muß hiezu mit 2—3 Theilen arabiſchem Gummi und einem Zuſatz von Waſſer bis zum Verſchwinden aller Kügelchen gerieben, und dann erſt das übrige Waſſer beigeſetzt werden. Soll es im reguliniſchen Zuſtande unter Pillenmaßen kommen, ſo iſt es beſſer, ſtatt des Gummiſchleims, des Honigs u. d. gl. lieber Extracte zu wählen, welche ſich an der Luft nicht erhärten und auch nicht zerfließen, z. B. von Trifolium fibrinum, von Saponaria etc.

Reines Queckſilber muß eine ſpiegelglänzende Oberfläche beſitzen, leicht beweglich und dünnflüſſig ſeyn, daher beim langſamen Ablaufen auf der trocknen Haut ſich nicht nach hinten zuſpitzen oder einen Schwanz hinter ſich laſſen. Mit reiner Salzſäure digerirt, darf es an dieſelbe nichts abtreten; die Säure darf daher nach Verdünnung mit deſt. Waſſer weder durch Schwefelwaſſerſtoffſäure, noch durch hydrothionſaures Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden. Entſteht beim Kochen des Queckſilbers mit einer Auflöſung des neutralen ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls ein weißes Pulver, ſo enthält es Zinn, und wird die beim Kochen rückſtändige Flüſſigkeit durch Verdünnung mit Waſſer, nachdem man etwas weniges reine Salpeterſäure zugeſetzt hat, trübe, ſo deutet dieß auf Wismuth, welches ſich auch, ſelbſt wenn das Queckſilber nur $\frac{1}{12000}$ davon enthält, zu erkennen gibt, wenn man zu demſelben etwas Kaliumamalgam hinzuſetzt und Waſſer darauf gießt, wo ſich alsbald ein ſchwarzes Pulver auf dem Waſſer bildet. Vorhandenes Blei löſt ſich beim Kochen des Queckſilbers mit verdünnter Eſſigſäure darin auf und gibt auf Zuſatz der Schwefelwaſſerſtoffſäure ſchwarzes Schwefelblei. Übrigens darf das reine Queckſilber beim Erhitzen über Feuer in einer Porcellanſchale keinen Rückſtand hinterlaſſen. Die Verbindungen des Queckſilbers mit allen andern Stoffen werden ſämmtlich in der Hitze entweder verflüchtigt oder zerſetzt. Sie liefern ſämmtlich beim Deſtilliren mit kohlenſaurem Natrum metalliſches Queckſilber.

Das Queckſilber verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 2 Verhältniſſen zu Oxydul und zu Oxyd.

Das Oxydul (Hydrargyrum oxydulatum, Oxydulum Mercurii, Mercurius Moscati, Oxydum hydrargyrosum) erzeugt ſich in Verbindung mit Säuren bei Einwirkung der Salpeterſäure auf überſchüſſiges Queckſilber in der Kälte, desgleichen beim gelinden Erhitzen deſſelben mit Vitriolſäure,

dann auch beim Erhitzen von aufgelöſten Queckſilberoxydſalzen mit Queckſilber, ferner noch beim Zuſammenbringen des Calomels mit Auflöſungen von Ätzalkalien. Auf letztere Weiſe lehrte es Moscati (Hartenk. medizin. chirurg. Zeitung 1797. Nr. 56. S. 15) zuerſt im reinen Zuſtande darſtellen. Man übergieße feingeriebenes Calomel (am beſten auf naſſem Wege bereitetes, noch feuchtes) mit einer kalten Auflöſung von 1½ bis 2 Theilen Kalihydrat auf einmal, reibe und ſchüttele es damit ununterbrochen mehrere Stunden, waſche das ausgeſchiedene Oxydul, nachdem die überſtehende Lauge abgegoſſen worden, wiederholt mit kaltem Waſſer aus und trockne daſſelbe auf Fließpapier an einem dunklen Ort bei gewöhnlicher Temperatur. Es verbindet ſich hierbei das Chlor des Calomels mit dem Alkalimetall zu Chlorkalium, welches ſich im Waſſer auflöſt; der Sauerſtoff des Alkalis tritt dagegen an das Queckſilber und bildet Queckſilberoxydul. Donovan (Schweig. Journ. für Ch. u. Ph. 28. B. S. 261) hat gezeigt, daß nur dann das Oxydul rein erhalten werde, wenn man das Calomel mit überſchüſſiger Kalilauge auf einmal übergieße und mehrere Stunden lang beide, ſie ſchüttelnd oder reibend, auf einander wirken laſſe, daß dagegen, wenn man das Calomel mit Ätzlauge nach und nach übergießt, das Oxydul in metalliſches Queckſilber und Oxyd zerfalle. Nach der preuß. Pharmacop. ſoll das Oxydul aus der ſalpeterſauren Queckſilberoxydullöſung mit einem Überſchuß von Ätzkalilauge gefällt werden, wobei man aber ebenfalls die Ätzlauge auf einmal, unter ſchnellem Umrühren der Salzauflöſung, zuſetzen muß. Die ſalpeterſaure Queckſilberoxydullöſung wird auf die früher (ſ. **Acid. nitric.**) angegebene Weiſe bereitet und muß völlig oxydfrei ſeyn; eine Probe derſelben darf daher, mit Salzſäure gefällt und von dem Niederſchlag getrennt, auf zugeſetzte Ätzlauge kein gelbes Oxyd ausſcheiden. — Mialhe (J. d. Ph. Nov. 1836 S. 582) behauptet aber, daß das nach Donavan dargeſtellte Oxydul kein reines Oxydul, ſondern mit metalliſchem Queckſilber verunreinigt ſey.

Das Queckſilberoxydul iſt ein ſchwarzes, geſchmackloſes, ſchweres und in Waſſer unauflösliches Pulver von 10,69 ſp. Gew., welches ſchon am Tageslicht, ſchneller noch im Sonnenlichte und bei der Temperatur des kochenden Waſſers in Queckſilber und Oxyd, bei ſtärkerer Hitze aber ganz in Queckſilber und Sauerſtoffgas zerfällt, wobei das Queckſilber verflüchtigt wird. In Salpeterſäure iſt es völlig ohne Aufbrauſen löslich, aus welcher Auflöſung es durch Salzſäure gänzlich als Calomel gefällt wird. Es beſteht aus einem Doppelatom Queckſilber und 1 At. Sauerſtoff.

Ein anderes Queckſilberpräparat, welches aus Queckſilberoxydul, Calomel und Salmiak beſteht, iſt Saunder's grauer Queckſilberpräcipitat, (**Mercurius cinereus Saunderii**). Es wird dargeſtellt, indem man 1 Theil Calomel mit 2 Theilen kohlenſ. Ammoniak zuſammenreibt, das Gemenge mit Waſſer anfeuchtet und es dann noch ſo lange in einem ſteinernen Mörſer reibt, bis es eine ſchwarzgraue Farbe angenommen hat, worauf es mit heißem Waſſer ausgewaſchen und im Schatten getrocknet wird. Black's aſchgrauer Queckſilberkalk (**Mercurius cinereus Blackii**) entſteht durch

52*

Fällung der ſalpeterſauren Queckſilberoxydullöſung mit kohlenſaurem Ammoniak und beſteht aus Queckſilberoxydul, kohlenſaurem Queckſilberoxyd und ſalpeterſ. Queckſilberoxydul-Ammoniak.

Das Queckſilberoxydul verbindet ſich mit den Säuren zu Queckſilberoxydulſalzen, welche meiſtens weiß, zum Theil in Waſſer ſchwer löslich ſind, oder darin in ſaure lösliche und baſiſch unlösliche Salze zerfallen, einen metalliſchen Geſchmack beſitzen, aber nicht ſehr heftig auf den menſchlichen Körper einwirken. Ihre Löſungen werden durch reine fixe Alkalien und alkaliſche Erden im Überſchuß ſchwarz, durch kohlenſaure Alkalien weiß oder graugelb, durch phosphorſaure Salzauflöſungen weiß, durch Schwefelwaſſerſtoffſäure und Schwefelalkalimetalle ſchwarz, durch Jodkalium grüngelb, durch Bromkalium, Salzſäure und Chloralkalimetalle weiß, durch Cyaneiſenkalium und ſauerkleeſaure Alkalien weiß, durch Gallustinctur gelb, durch Zinnchlorür, Kupfer, Eiſen ꝛc. metalliſch gefällt. Das empfindlichſte Reagens auf das Queckſilberoxydul iſt die Hydrothionſäure, nächſt dieſer die Salzſäure.

Ätzammoniakflüſſigkeit zerſetzt die Queckſilberoxydulſalze in Oxydul unter Bildung eines ammoniakaliſchen Doppelſalzes und Abſcheidung eines kleinen Antheils Metall. Bei einem Überſchuß von Ammoniak bleibt das Doppelſalz aufgelöſt und auf den rückſtändigen Präcipitat hat dann Ätzammoniak keine weitere Einwirkung. Das Verhalten des Ätzammoniaks zu der ſalpeterſauren Queckſilberoxydullöſung iſt oben S. 172 erwähnt worden. Über das Hahnemanniſche Präparat verdienen noch beſonders nachgeleſen zu werden die beiden Abhandlungen von Pagenſtecher und Buchner in 27. Band des B. Repertoriums. Das Queckſilberchlorür — deſſen Bereitung nach Martius Angabe durch Fällung der Oxydullöſung mit Salmiak nach neuern Erfahrungen (ſ. Pharm. Centr. Bl. 1837. S. 13) auch deshalb nicht zuläſſig iſt, weil dadurch ein Präparat erhalten wird, das mit einer Ammoniakverbindung innig verbunden iſt — gibt mit Ätzammoniakflüſſigkeit übergoſſen, ſogleich eine ſchwarze Maſſe, deren Anſehen auch durch längeres Kochen des Gemiſches nicht verändert wird. So lange das Pulver feucht bleibt, iſt es faſt ganz ſchwarz, beim Trocknen jedoch erſcheint es heller und vollkommen trocken iſt es dunkelgrau. Befeuchtet nimmt es die vorherige Schwärze wieder an; mit Waſſer gekocht, ſcheint ſeine Zuſammenſetzung keine Veränderung zu erleiden. In einer Glasröhre erhitzt, gibt es zuerſt eine Spur Waſſer, nebſt viel Stickſtoff und Ammoniak; ſodann ſublimirt Calomel, vermengt mit metalliſchem Queckſilber, und es findet bei dieſer Zerſetzung jene Art von Erglühen ſtatt, welche man beim Erhitzen ſo mancher ſich zerſetzender Subſtanzen beobachtet. Kanne (Annal. d. Ph. XVIII. S. 135) erhielt bei der Analyſe dieſes grauen Pulvers aus 100 Theilen 88,33 Queckſilber, 7,95 Chlor, 3,36 Ammoniak und 0,36 Verluſt. Es iſt nach ihm ein dem weißen Präcipitat ähnlicher Körper, der eine Verbindung von Queckſilberamid mit Chlorqueckſilber darſtellt (ſ. weiter unten beim Oxyd), nur daß darin das Queckſilberamid durch ein niederes dem Oxydul entſprechendes erſetzt wird. Wäſſeriges Ammoniak entzieht dem Calomel die Hälfte Chlor, an deſſen

Stelle eine entſprechende Menge Ammoniak in Form eines Amids (aus 4 At. Waſſerſt. und 2 At. Stickſt. beſtehend) tritt.

Queckſilberoxyd, rother Präcipitat (Hydrargyrum oxydatum rubrum, Oxydum hydrargyricum, Mercurius praecipitatus ruber) entſteht, wenn Queckſilber längere Zeit an der Luft bis zu ſeinem Siedpunct erhitzt wird, oder beim Erhitzen deſſelben mit überſchüſſiger Salpeterſäure oder Schwefelſäure. Auf erſtere Art läßt ſich das Oxyd darſtellen, wenn man in einen mit einem flachen Boden verſehenen Kolben, deſſen Hals in eine ſehr dünne Röhre ausgezogen worden oder durch eine Barometerröhre verlängert iſt, ſo viel metalliſches Queckſilber ſchüttet, daß der Boden des Kolbens einige Zoll hoch damit bedeckt iſt, hierauf denſelben in einem Sandbad bis zum gelinden Sieden des Queckſilbers erhitzt und dieſes ununterbrochen Monate lang fortſetzt. Die aufſteigenden Queckſilberdämpfe ziehen allmählig Sauerſtoff aus der Luft an, vereinigen ſich mit demſelben zu Oxyd, das, ſpezifiſch leichter, als das Queckſilber, auf dieſem ſchwimmend als ein rothes Pulver oder vielmehr als ſehr kleine Kryſtalle von dunkelrother Farbe erſcheint. Die Hitze darf aber dabei nicht zu ſehr geſteigert werden, weil eine zu große Hitze das bereits gebildete Oxyd wieder zerlegt und daſſelbe zu Queckſilber reduzirt. Am beſten iſt es, das Feuer ſo zu regiren, daß der Dampf des Queckſilbers einen, höchſtens zwei Fuß ſteigt und dann wieder in Tropfen herabfließt. Hat ſich eine gewiſſe Quantität Oxyd, etwa ein oder zwei Loth, erzeugt, ſo iſt es vortheilhaft, daſſelbe, nachdem der Apparat abgekühlt worden, abzunehmen, und dann die Arbeit aufs neue zu beginnen. Die Bildung des Oxyds kann ſehr beſchleunigt werden, wenn man an den Hals des Kolbens eine Röhre küttet, die mit einem Gazometer in Verbindung ſteht, der mit Sauerſtoffgas angefüllt iſt. Dieſes auf die angeführte Weiſe entſtandene Oxyd wird auch mit dem Namen Mercurius praecipitatus per se bezeichnet, zur Unterſcheidung des mit Hülfe der Salpeterſäure dargeſtellten Oxyds. Mit dieſer geſchieht die Bereitung deſſelben folgendermaſſen: Eine in der Hitze bereitete Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure (auf 2 Th. Queckſilber ſind gewöhnlich 3 Th. Salpeterſ. von 1,200—1,250 ſp. G. hinreichend) wird in einer Retorte mit unlutirt angefügter Vorlage bis zur Trockne deſtillirt, wo eine weißgelbe Salzmaſſe im Rückſtand bleibt. Ohne die Lage der Retorte zu verändern, vermehre man hierauf das Feuer mit gehöriger Vorſicht möglichſt ſchnell bis zum ſchwachen Rothglühen der Retorte und halte damit ſo lange an, als noch ein Entweichen von ſalpetrigſauren rothen Dämpfen und Sauerſtoffgas zu bemerken iſt. Iſt dieſer Zeitpunkt eingetreten, dann bringe man ſogleich alles Feuer aus dem Ofen, räume den Sand von der Retorte und laſſe ſie erkalten. So lange die Retorte noch heiß iſt, erſcheint das entſtandene Queckſilberoxyd mit dunkelſchwarzrother Farbe, nimmt aber beim Erkalten eine ſchöne hochrothe Farbe an. In der Retortenwölbung hat ſich gleichzeitig ein dunkelrother, ins Pomeranzengelbe und weiter in den Hals hinein ein ins Weiße übergehendes Sublimat angelegt, wobei beim Herausnehmen und Zerſchlagen der Retorten

nach ihrem Erkalten der Präcipitat nicht verunreinigt werden darf. Die Hitze trennt die Salpetersäure von dem Oxyd; dieſe aber zerfällt in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas, und nur ein kleiner Theil Salpeterſ. verflüchtigt ſich unzerſetzt und verdichtet ſich in der Vorlage. Die in den meiſten Lehrbüchern befindliche Angabe, als müſſe das Glühen des Queckſilberſalpeters ſchleunigſt unterbrochen werden, ſo bald ein vor die Mündung des Retortenhalſes gehaltener glühender Spahn in helle Flamme auflodert — ein Zeichen von entweichendem Sauerſtoffgas — iſt aber, wie Raab (d. Überſ. der Pharm. Boruss. S. 284) zuerſt bemerkte, irrig, da bekanntlich jedes ſalpeterſaure Salz, welches durch Glühen ſeiner Säure beraubt wird, dieſe als ſalpetrige Säure in Geſellſchaft von Sauerſtoffgas entweichen läßt. Das Aufhören der Sauerſtoffgas-Entwicklung und des Entweichens ſalpetriger Säure iſt indeß nur ein relatives Kennzeichen des beendigten Proceſſes, da ein gegen das Ende des Glühens möglicherweiſe angewandter ſtärkerer Hitzgrad das Sauerſtoffgas auch aus dem Sublimate der Retortenwölbung entbinden kann; doch laſſen ſich die Momente, wo z. B. alles Feuer aus dem Ofen entfernt werden muß, und die Arbeit beendigt iſt, nicht genauer bezeichnen, weil nach Verſchiedenheit des Baues der Öfen und der Maſſe Sand, welche die Retorte umgibt, auch der Dauer des Glühens verſchiedene Merkmale vorangehen. Die Salpeterſäure, welche beim Erhitzen des Queckſilberſalpeters als ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas entweicht, kann noch zur Oxydirung eines neuen Antheils Queckſilber dienen, wenn man nach Fiſcher (Handbuch der pharmac. Praxis 1801. S. 314) dem trocknen ſalpeterſauren Queckſilberoxyd (zu welchem Behuf man die Auflöſung nicht in der Retorte, ſondern in einer Porcellanſchale bis zur Trockne verdunſtet), noch eben ſo viel Queckſilber zuſetzt, als die Säure aufgelöſt hatte, und dieſes mit einem porcellanenen oder gläſernen Piſtill bis zu ſeinem Verſchwinden damit verreibt, wobei, wenn es nöthig iſt, die Maſſe mit etwas Waſſer befeuchtet werden kann. Die homogene Miſchung trocknet man an einem mäßig warmen Ort, und behandelt ſie auf die vorangegebene Weiſe in der Glühhitze, bis kein ſalpetrigſaurer Dunſt mehr erſcheint. Da hiebei die Salpeterſäure zur Oxydation des noch zugeſetzten Antheils Queckſilbers dient, ſo wird in dieſem Fall faſt kein Sauerſtoffgas, ſondern nur Salpetergas entbunden, welches jedoch, den Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft anziehend, als ſalpetrige Säure erſcheint. Wird daher ein an die Mündung der Retorte gehaltener glimmender Spahn entzündet, ſo darf auf eine anfangende Zerſetzung des Oxyds geſchloſſen, und ein weiteres Erhitzen eingeſtellt werden. Das Queckſilberoxyd wird häufig im Großen fabrikmäßig bereitet und erſcheint dann als ein ſcharlachrothes, in Schuppen kryſtalliſirtes Pulver, während das in den Apotheken bereitete Oxyd nur ein gelbrothes und glanzloſes Pulver darſtellt. Um ein vollkommen ſchönes kryſtalliniſches Präparat zu erhalten, iſt nach Raab und Trautwein (am angef. Orte) bloß erforderlich, die in Retorten ohne tumultuariſche Einwirkung bewerkſtelligte Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure ohne Unterbrechung des Feuers in der Art langſam zu verdunſten,

daß das ſalpeterſaure Salz als ein durchaus kryſtalliniſcher Kuchen ſchalenförmig um den Grund der Retorten ſich anlege, ein Inſpiſſiren zur krümmlicht-unkryſtalliniſchen Maſſe folglich verhütet werde. Wenn nach dieſem die Retorten in eben dieſen Sandkapellen bei mit Kohlen vollgefülltem Ofen mehrere Stunden hindurch einer dunklen Rothglühhitze ſo lange ausgeſetzt worden ſind, bis ein Entweichen ſalpetriger Säure und des Sauerſtoffgaſes nicht mehr bemerklich iſt, ſo kann der Proceß als beendigt betrachtet werden. Die Retorten pflegt man in Fabriken, weil ſie während des Erkaltens gewöhnlich ſpringen, auf ein weites Drathgeflecht in den Sand zu ſetzen, damit ſie, ohne daß ihr Inhalt mit Sand verunreinigt werde, bequem aus den Kapellen gehoben werden können. In den holländiſchen Fabriken (Weſtrumbs Handb. d. Apothekerk. 6te Abth. S. 287) nimmt man das Deſtillirgefäß im Verhältniß zu der Maſſe nicht zu groß und gießt die Auflöſung zum Abziehen nicht mit einem mal, ſondern nach und nach in daſſelbe. Es wird dadurch eine große Quantität Queckſilberſalpeter in einen kleinen Raum zuſammengebracht, und das Produkt fällt bei der nachfolgenden Calcination um ſo viel vollkommener aus, je größer die Quantität iſt, die oxydirt wird. Berzelius empfiehlt, das trockne kryſtalliſirte Queckſilberoxydſalz in einen Tiegel zu legen, der zwiſchen vorher angebrannten Kohlen ſo zu ſtellen iſt, daß der geringe Luftzug nur ein ſchwaches Feuer während des Verbrennens der Kohle geſtattet. Je langſamer die Erhitzung vor ſich geht, um ſo beſſer wird das Anſehen des Präparats, und es iſt dabei nöthig, daß ſich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daß das Oxyd reducirt wird. Auch läßt ſich aus dem Queckſilberoxydſalz das Oxyd gewinnen, wenn man es im fein zerriebenen Zuſtande ſo lange wiederholt mit deſt. Waſſer auskocht, bis das Waſſer nichts mehr davon aufnimmt. Das Salz zerfällt dadurch in ein ſaures Salz, welches ſich in Waſſer löſt, und in ein überbaſiſches, welches als eine weiße Maſſe erſcheint, durch fortgeſetzte Behandlung mit kochendem Waſſer aber ſich ganz in ſcharlachrothes Oxyd verwandelt. Die ſaure Queckſilberlöſung kann durch Ätzlauge gefällt und das ſich als Hydrat ausſcheidende Oxyd weiter benutzt werden. Das Queckſilberoxyd iſt, wie ſchon erwähnt, entweder ein gleichförmiges gelbrothes glanzloſes Pulver, das, wenn es ſelbſt bereitet noch nicht die gehörige Röthe haben ſollte, nochmals bis zur Entwicklung von etwas Sauerſtoffgas geglüht werden muß, oder es kommt als eine glänzende, aus ſehr feinen und kleinen glimmerartigen Schuppen beſtehende, ſchwere, zuſammengebackene, aber leicht zerreibliche Maſſe vor, welche ebenfalls durch das Pulvern orangeroth und matt wird. Am wenigſten ſchön fällt die Farbe bei dem nach Fiſchers Angabe dargeſtellten Oxyd aus, obwohl ſie in pecuniärer Hinſicht die vortheilhafteſte iſt und auch von den neuern Pharmacop. vorgeſchrieben wird. Vor ſeiner mediziniſchen Anwendung iſt es durch anhaltendes Reiben in ein höchſt feines Pulver zu bringen, und will man das aus Fabriken bezogene Oxyd anwenden, ſo muß es zuerſt mit deſtill. Waſſer ausgekocht, gehörig abgewaſchen und dann fein zerrieben wieder getrocknet werden. Es iſt an einem

dunkeln Ort aufzubewahren. In der Hitze wird es vorübergehend zinnoberroth, dann dunkelviolett, beinahe ſchwarz, nimmt aber beim Erkalten die vorige ſchöne rothe Farbe wieder an, beim Glühen zerſetzt es ſich in Metall und Sauerſtoffgas; das auf dieſe Weiſe erhaltene metalliſche Queckſilber ſcheint aber einen Theil des bei der Zerſetzung entwickelten Sauerſtoffgaſes in ſeiner Maſſe eingeſchloſſen zu haben; denn es überzieht ſich ſtets mit einem Häutchen. Das Queckſilberoxyd iſt geruchlos, anfangs auch geſchmacklos, entwickelt aber ſpäter einen eigenthümlichen herben metalliſchen Geſchmack; es wirkt auch als Gift. In Waſſer iſt es nach Donovan (Schweigg. Journ. d. Ch. u. Ph. 28. B. S. 278) in ſehr geringer Menge löslich; denn als er ganz reines Oxyd mit Waſſer kochte, ſo erhielt er eine Flüſſigkeit, welche beim Zuſatz einiger Tropfen Ätzammoniakauflöſung eine weiße Trübung zeigte; ſoll der Verſuch gelingen, ſo muß jedoch das Ammoniak ſehr verdünnt und in geringer Menge zugeſchüttet werden. Alkohol löſt es nicht auf. Das Sonnenlicht wirkt auf daſſelbe desoxydirend; ſetzt man es demſelben unter Waſſer aus, ſo nimmt es auf der Oberfläche eine ſchwarze Farbe an, verwandelt ſich in Oxydul und entwickelt Sauerſtoffgas. Die ſtarken Mineralſäuren, auch Eſſigſäure löſen es leicht auf. Nach Bucholz löſt es ſich auch in der Siedhitze in Barytwaſſer auf. Mit dem aus der Sublimatlöſung mit Kali gefällten Queckſilberoxydhydrat verbindet ſich das Ammoniak beim Erhitzen damit zu Queckſilberammoniak, das eine hellere Farbe als das Oxyd beſitzt und auf Kohlen gleich dem Knallgold, jedoch ſchwächer, explodirt. Es gibt bei der Analyſe Queckſilber, Sauerſtoff, Ammoniak und Waſſer; Kanne (am oben angef. Ort) nimmt an, daß der Stickſtoffgehalt als Amid in dieſe Verbindung eingeht und nicht als Ammoniak. Friſch gefälltes Oxydhydrat in eine Salmiakauflöſung gebracht, verwandelt ſich in weißen Präcipitat. Mit Schwefel verpufft das Oxyd in der Hitze, mit Phosphor ſchon durch den bloßen Schlag. Mehrere Metalle, wie Antimon, Zink ꝛc. entzünden ſich damit beim Erhitzen, und viele organiſche Subſtanzen, wie Zucker, Gummi u. ſ. w. desoxydiren es unter Mitwirkung des Waſſers beim Erwärmen. So wird es auch durch Kochen mit Waſſer, Kali und Milchzucker nach Becquerel (Journ. d. chim. méd. 1831 Mai S. 297) zu Metall reduzirt, und zwar in teigartiger Form, vermöge des interponirten Waſſers. Aus den Queckſilberſalzen ſchlagen die feuerbeſtändigen Alkalien und alkaliſchen Erden gelbes Oxydhyrat nieder; bei Zuſatz von wenig Alkali fällt aber ein baſiſches Salz zu Boden. Das Hydrat verliert ſchon in geringer Hitze ſein Waſſer, reines Oxyd hinterlaſſend. Das rothe Queckſilberoxyd beſteht aus 1 At. Queckſilber und 1 At. Sauerſtoff; ſein ſpec. Gew. beträgt 11,074.

Das Queckſilberoxyd kann leicht etwas Salpeterſäure zurückbehalten haben, in welchem Fall es dann, in einer kleinen Retorte erhitzt, ſalpetrigſaure Dämpfe gibt; ſorgfältig bereitetes Oxyd enthält keine Spur von Salpeterſäure, wie ſich zeigt, wenn man etwa 2 Drachmen deſſelben in eine Unze deſtillirtes Waſſer ſchüttet und lange Zeit fort Schwefelwaſſerſtoffgas durch das Gemenge hindurch leitet, dann das entſtandene Schwefelqueckſilber durch

ein Filter abſcheidet und die helle Flüſſigkeit in einer Retorte ſo weit abdeſtillirt, daß nur noch ein paar Tropfen zurückbleiben, wo der Rückſtand nicht auf Lakmus wirken, und eben ſo wenig Lakmuspapier durch die während der Deſtillation weggehenden Dämpfe eine Röthung erfahren werden. Kocht man das Queckſilberoxyd dagegen mit Waſſer, in dem ſich nur ein Tropfen Salpeterſ. befindet, ſo zeigen die letzten 5—6 Tropfen nach der Deſtillation rückſtändige Flüſſigkeit deutliche Spuren von Säure. Ein mit Minium verfälſchtes Oxyd, hinterläßt beim Erhitzen einen Rückſtand, der auf der Kohle ein Bleikorn gibt. Das mit Ungt. basilic. gemengte reine Oxyd nimmt allmählig eine blaugraue Farbe an, während ein mit Minium, Ziegelmehl ꝛc. verunreinigtes Präparat dieſer Salbe eine rothe Farbe ertheilt. Jene blaugraue Farbe rührt von einer durch die Fettſubſtanzen der Salbe bewirkten Reduktion des Oxyds her. Iſt dem Oxyd Zinnober beigemengt, ſo wird ſich beim Erhitzen des Oxyds in einer Retorte Zinnober ſublimiren, und wenn man es auf glühende Kohlen bringt, ein Schwefelgeruch bemerken laſſen. Winkler fand auch ein künſtliches Oxyd mit Salpeter verfälſcht; derſelbe läßt ſich mit Waſſer leicht ausziehen.

Die Queckſilberoxydſalze ſind, wenn die Säure nicht gefärbt iſt, im neutralen Zuſtande farblos, im baſiſchen gelb gefärbt. In Waſſer löſen ſie ſich zum Theil auf; ihr Geſchmack iſt unangenehm metalliſch; ſie wirken als heftige ſcharfe Gifte. Die neutralen Salze zerfallen meiſtens bei ſtarker Verdünnung und in heißem Waſſer in ſaure lösliche und baſiſche unlösliche Salze. Ihre Löſungen werden durch reines und kohlenſaures Ammoniak weiß und durch die fixen Alkalien auf die ſchon oben erwähnte Weiſe niedergeſchlagen. Die neutralen und ſauren Queckſilberoxydauflöſungen, ſo wie die Sublimatauflöſung werden durch Schwefelwaſſerſtoffgas, wie ſchon S. 130 erwähnt wurde, anfangs weiß, dann gelb, hierauf braun und erſt zuletzt ſchwarz niedergeſchlagen, nur wenn die Auflöſungen ſehr verdünnt ſind, entſteht gleich anfangs der ſchwarze Niederſchlag. Der weiße Niederſchlag iſt aber nicht, wie dort angegeben worden, ein Gemenge aus einem Oxydulſalze und Schwefel, ſondern nach Roſe (Poggend. Annal. XIII. S. 61) eine chemiſche Verbindung von 2 At. Schwefelqueckſilber mit 1 At. von dem noch in der Auflöſung enthaltenen unzerſetzten Oxydſalz, oder bei den Haloidſalzen (Sublimat) mit 1 At. von der den Oxydſalzen proportionalen Verbindung. Nach ihm können dieſe Verbindungen erhalten werden, wenn friſch gefälltes und noch feuchtes Schwefelqueckſilber mit der Auflöſung der Salze, womit es ſich verbinden ſoll, übergoſſen wird; es wird dabei ſogleich weiß, indem es das Salz aus der Flüſſigkeit aufnimmt. Zuletzt wird durch einen Überſchuß von Schwefelwaſſerſtoff die genannte Verbindung wieder zerſetzt und in Schwefelqueckſilber verwandelt. Dieſelben Erſcheinungen zeigen ſich, obſchon nicht ſo deutlich, wenn man ſchwefelwaſſerſtoffſaures Schwefelammonium anwendet. In einem Überſchuß dieſes Fällungsmittels, ebenſo im Ammoniak iſt das entſtandene ſchwarze Schwefelqueckſilber unauflöslich; aber von einer Auflöſung von Kali wird es vollſtändig aufgelöſt; jedoch durch Überſättigung dieſer

Auflöſung mit einer Säure wieder gefällt. — Eiſencyankalium präcipitirt die Oxydſalzlöſungen weiß, Jodkalium ſchön ſcharlachroth, Gallustinktur orange, Zinnchlorür, Zinn, Eiſen und Kupfer fällen daraus metalliſches Queckſilber. Das Kupfer nimmt dabei, ſich mit reduzirtem Queckſilber überziehend, eine weiße metalliſch glänzende Oberfläche an. Beim Sublimat ſind jedoch nach Vogel die Erſcheinungen, welche dieſe Reaktion begleiten, etwas verſchieden von denen, welche bei den übrigen Oxydſalzen ſtatt finden. Beim Eintauchen einer polirten Kupfermünze in eine concentrirte Sublimatlöſung wird das Kupfer auf ſeiner Oberfläche augenblicklich ſchwarzgrau und an einigen Stellen ſetzt ſich ein weißes Pulver ab, das eine Zeitlang in der Flüſſigkeit ſchwebend, endlich zu Boden fällt; es beſteht aus Calomel mit einigen Queckſilberkügelchen und Kupferoxyd vermengt. Der ſchwarzgraue Überzug läßt ſich leicht mit Salzſäure wegnehmen und iſt Kupferoxyd. Nach deſſen Entfernung nimmt das Kupfer eine weiße Queckſilberfarbe an. Das Queckſilber wird alſo hiebei auch ausgeſchieden, es bildet ſich aber zu gleicher Zeit Kupferoxyd, welches mit dem Queckſilber das metalliſche Kupfer bedeckt, und zwar befindet ſich das Kupferoxyd in einer ſolchen Menge, daß das metalliſche Queckſilber faſt gar nicht mit dem Auge wahrzunehmen iſt, ſondern erſt ſichtbar wird, wenn das Kupferoxyd durch Salzſäure davon entfernt iſt. — Salzſäure und Chlormetalllöſungen bringen in den Oxydſalzlöſungen keine Fällung hervor, wodurch ſie ſehr gut von den Oxydulſalzen, die auch bei ſehr großer Verdünnung durch dieſelben weiß präcipitirt werden, zu unterſcheiden ſind.

Gegen die Säuren verhält ſich das Queckſilber beinahe wie das Silber. Das vorzüglichſte Auflöſungsmittel deſſelben iſt die Salpeterſäure. Die Schwefelſäure wirkt aber nur im concentrirten Zuſtande und durch Wärme unterſtützt auf das Queckſilber. Die Salzſäure äußert, ſelbſt wenn ſie concentrirt mit dem Queckſilber in Berührung kommt, auf daſſelbe faſt keine Wirkung, löſt aber das Oxyd leicht auf, es in Queckſilberchlorid verwandelnd. Die übrigen Säuren haben auf das metalliſche Queckſilber wenig oder gar keine auflöſende Kraft; ſie verbinden ſich aber mit den Oxyden deſſelben zu Salzen. Diejenigen Queckſilberſalze, die in der Arzneikunſt Anwendung finden, ſind ſchon bei den treffenden Säuren abgehandelt worden. Von den übrigen iſt noch zu bemerken: 1.) Das kohlenſaure Queckſilberoxydul, welches durch Vermiſchung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit kohlenſ. Kali im Überſchuß bereitet wird, eine ſchwarze Farbe beſitzt und ſeine Kohlenſäure an der Luft fahren läßt. Ein durch doppelt kohlenſaures Kali gefälltes Oxydulſalz hat dagegen eine grauweiße Farbe. 2.) Das kohlenſaure Queckſilberoxyd, welches von Mons (B. Rep. B. 44 S. 296) aus der Sublimatauflöſung durch Fällen mit doppelt kohlenſ. Kali darſtellte, bei welcher Fällung nicht eine einzige Gasblaſe entwich, iſt von der Farbe des Mineralkermes und kann ohne Verluſt von Kohlenſäure getrocknet werden. 3.) Das knallſaure Queckſilberoxyd, deſſen ſchon Seite 57 erwähnt wurde, wird nach Cromascoli (Ann. d. Ph. X. 89) am zweckmäßigſten auf folgende Weiſe be-

reitet: 6 Unzen Salpeterſäure von 1,5 ſp. G. werden auf ¼ Unze Queckſilber in einer Flaſche gegoſſen und dieſe dann eine Minute lang in kochendes Waſſer gehalten. Nachdem das Queckſilber aufgelöſt iſt und die Flüſſigkeit ungefähr + 12 Temperatur hat, wird ſie mit 4 Unzen Alkohol von 0,83 vermiſcht. Man hält nun die Flaſche abermals in kochendes Waſſer und nimmt ſie nach 2 bis 3 Minuten, oder, wenn ſich dicke weiße Dämpfe zeigen, heraus. Die Reaktion iſt dann höchſt unbedeutend. Man ſtellt nun die Flaſche an einen kühlen Ort, wo ſich das Knallqueckſilber allmählig bildet und im Verlauf einiger Stunden ſich als ein kryſtalliniſcher Niederſchlag abſetzt, der nach dem Waſchen und Trocknen fünf Drachmen wiegt. — Das Knallqueckſilber ſchmeckt ſüßlich metalliſch, iſt in kaltem Waſſer ſchwer, in heißem leichter löslich und wird zur Bereitung der Zündhütchen für Percuſſionsgewehre angewendet, wobei jedoch die gehörige Vorſicht beobachtet werden muß. Es detonirt mit großer Lebhaftigkeit durch Druck, Stoß, Wärme u. ſ. w. Das ſauerkleeſaure Queckſilberoxyd hat übrigens ebenfalls mit dem knallſauren Salze gemein, über den Siedepunkt des Waſſers erhitzt zu detoniren. 4.) Das ameiſenſaure Queckſilberſalz. Ameiſenſäure löſt das Oxyd auf, die Auflöſung zerſetzt ſich aber bald, unter Entwicklung von Kohlenſäuregas und Abſetzung von ameiſenſaurem Oxydulſalz in atlasglänzenden Kryſtallſchuppen, die aber ſchnell getrocknet werden müſſen, weil ſich das Salz im feuchten Zuſtande und durch den Einfluß des Tageslichts unter Abſcheidung von metalliſchem Queckſilber zerſetzt. Im trocknen Zuſtande geſchieht dieß nur ſehr langſam. In kaltem Waſſer iſt es ſchwer löslich, leichter in warmem, wobei es aber anfängt zerſetzt zu werden, und in der Siedhitze iſt dieſe Zerſetzung ſo vollſtändig, daß alles Queckſilber metalliſch niedergeſchlagen wird und die Flüſſigkeit dann nur Ameiſenſäure enthält. 5.) Das weinſteinſaure Queckſilberoxyd. Conſtantini ſtellte dieſes Salz auf die Weiſe dar, daß er eine Unze Borar mit drittḣalb Unzen Weinſtein in 10 Unzen Waſſer auflöſte, eine Unze Queckſilberſublimat zuſetzte und die Miſchung verſchloſſen an einem warmen Ort ſtehen ließ. Es ſetzte ſich ein Bodenſatz von ſilberglänzenden Blättern an, die in einem ſilbernen Löffel über Kohlen erhitzt, einen Rauch ausſtießen, der dem Löffel eine Goldfarbe ertheilte. Meyer (Alchimiſtiſche Briefe. 1767) fand, daß ſich daſſelbe Salz bildete, als er die Löſung von einem Theile Sublimat mit 4 Theilen Seignetteſalz oder ebenſoviel tartariſirtem Weinſtein verdunſtete. Conſtantini glaubte, daß dieſes Salz die Eigenſchaft beſitze, andere Metalle in Gold zu verwandeln. Er ließ Blei in einem Tiegel ſchmelzen, warf darauf etwas von jenem Salze und goß ſofort den Tiegel über den ſteinernen Fußboden aus. Das dünn ausgefloſſene Blei erhielt allerdings dieſelbe Vergoldung in ausgedehnten Streifen, wechſelnd mit einem Pfauenſchweife bunter Farben. Gren (Handbuch der Chemie 3. Th. S. 236) fand aber, daß dieſe angebliche Vergoldung vom Scheidewaſſer leicht aufgelöſt werde, folglich dabei an kein Gold mehr zu denken ſey, ſondern daß die Goldfarbe dadurch hervorgebracht werde, daß im Feuer die Weinſteinſäure zerſtört und durch den Glutſtrom das ausge-

ſchiedene Merkuroxyd mit fortgeriſſen wird, von dem ſich etwas an das Silber oder Blei anſetze. — Die Feuerbeſtändigen Alkalien, ſo wie das Ammoniak und die Erden haben auf das metalliſche Queckſilber keine Wirkung, auch verpufft es mit Salpeter eben ſo wenig, als die edlen Metalle. Eine Verbindung des Queckſilbers mit Waſſerſtoff iſt nicht bekannt. Eine Auflöſung des Queckſilbers in Schwefelwaſſerſtoffgas ſcheint diejenige Gasart geweſen zu ſeyn, welche entſtand, als in einem Schiff Queckſilber aus den Säcken ausgefloſſen war und ſich in dem untern, mit faulendem Waſſer gefüllten Schiffsraum angehäuft hatte. Dieſes Gas überzog alle auf dem Schiff befindlichen Metalle mit einer Queckſilberlage und brachte bei der ganzen Mannſchaft einen Speichelfluß hervor. Kanne hat in Folge ſeiner ſchon oben erwähnten Verſuche über die Einwirkung von Ammoniak auf Queckſilberchlorid ꝛc. die Anſicht aufgeſtellt, daß der **Mercurius praecipitatus albus** (ſ. S. 586) eine Verbindung von Queckſilberamid (1 At. Queckſilber + 4 At. Waſſerſt. 2 At. Stickſt.) mit Queckſilberchlorid ſey. Um den weißen Präcipitat ſtets rein und von gleicher Beſchaffenheit zu haben, ſetze man zu einer kalten Sublimatlöſung flüſſiges Ätzammoniak in ſehr ſchwachem Überſchuß, bringe den Niederſchlag auf ein Filter und laſſe möglichſt viel von der Flüſſigkeit ablaufen, ehe man zu waſchen anfängt, letzteres beginne man mit kaltem deſt. Waſſer nur in den zur Entfernung der früheren Flüſſigkeit gerade nöthigen Menge, da Überſchuß ſelbſt von kaltem Waſſer Zerſetzung einiger Theile und Verluſt der milchweißen Farbe des Pulvers nach ſich ziehen kann. Wird der weiße Präcipitat mit der Flüſſigkeit nur wenige Minuten gekocht, ſo findet eine vollkommene Zerſetzung ſtatt und man erhält ein zitronengelbes ſehr ſchweres und körniges Pulver. An und für ſich iſt er vollkommen unlöslich in Waſſer, und ſeine mitunter ſcheinbare Auflöslichkeit rührt von einer Zerſetzung her, indem ein oder zwei ſeiner Beſtandtheile neue Verbindungen eingehen. Wird zum weißen Präcipitat eine Löſung von Jodkalium geſetzt, ſo ſchlägt ſich unter reichlicher Ammoniakentwicklung ein rothes Pulver von doppelt Jodqueckſilber nieder, und die Flüſſigkeit enthält freies Kali, während alles Ammoniak frei geworden iſt. Schwefelbaryumlöſung hat eine ähnliche Wirkung unter Austreibung alles Ammoniaks und Fällung von Schwefelqueckſilber. Aus dem Verhalten des Oxamids (ſ. Nitrogenium) und Benzamids (ſ. Ol. Amygd. aeth.) folgt, daß beim Zuſammentreffen von Ammoniak mit einem Oxyde, Waſſer und eine Verbindung des Amids (beſtehend aus 4 At. Hydrogen und 2 At. Stickſtoff), mit der Baſis des Oxyds gebildet werden könne. Nimmt man ein analoges Verhalten des Ammoniaks zum Queckſilberchlorid an, ſo müßte unter Bildung von Salzſäure, welche an das überſchüſſige Ammoniak tritt, und wieder Salmiak bildet, Queckſilberamid entſtehen, welches mit einem Atome unzerſetzten Chlorids ſich zum weißen Präcipitat verbindet. Die Zerſetzung des weißen Präcipitats durch Jodkalium beſtättigt die Anſicht der Abweſenheit von Queckſilberoxyd, da letzteres durch Jodkalium nicht zerſetzt wird. Beim Erhitzen des weißen Sublimats muß dann das Amid wieder in Stickſtoff und Ammoniak zerfallen, indem ſein

Queckſilber mit dem Queckſilberchlorid ſich zu Calomel vereinigt. Das durch Kochen des weißen Präcipitats mit Waſſer entſtehende hellkanariengelbe Pulver, iſt nicht, wie man mehrfach geglaubt hat, reines Queckſilberoxyd, denn es entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, Stickſtoff und Waſſer, und ſpäter ſublimirt ein Gemenge von Calomel und Queckſilber. In Salpeter- und Salzſäure löſt es ſich ſchnell auf. Außer einer leichten Farbenänderung ſcheinen Alkalien kaum eine Wirkung auf daſſelbe zu äußern; mit Jodkalium digerirt, entwickelt es Ammoniak unter Bildung eines braunen Pulvers. 100 Theile deſſelben beſtehen aus 86,23 Queckſilber, 7,77 Chlor, 3,83 Ammoniak, 2,17 Sauerſtoff und Verluſt. Dieſes gelbe Pulver wird unſtreitig durch die Einwirkung des Waſſers auf weißen Präcipitat erzeugt, deſſen eine Hälfte von Chlor und Ammoniak in Salmiak verwandelt wird, während eine entſprechende Menge Queckſilber in Oxyd übergeht.

Mit dem Schwefel verbindet ſich das Queckſilber ſehr leicht; man kennt 2 Schweflungsſtufen dieſes Metalls. Das erſte oder einfach Schwefelqueckſilber, welches in ſeiner Zuſammenſetzung dem Queckſilberoxydul entſpricht, wird durch Niederſchlagung einer wäſſerigen Auflöſung eines Oxydulſalzes mit Schwefelwaſſerſtoffgas oder hydrothionſauren Schwefelammonium erhalten. Es iſt ein ſchwarzes, geſchmackloſes und in Waſſer unauflösliches Pulver, welches beim Erwärmen ſich in metalliſches Queckſilber und in doppelt Schwefelqueckſilber verwandelt. — Von dem zweiten oder doppelt Schwefelqueckſilber ſind zwei iſomeriſche Modifikationen bekannt, eine ſchwarze und eine hochrothe, deren verſchiedene Farbe bloß von der Aggregation der Theile abhängt. Das ſchwarze doppelt Schwefelqueckſilber erhält man entweder durch Präcipitiren eines in Waſſer aufgelöſten Queckſilberoxydſalzes mit überſchüſſigem Schwefelwaſſerſtoffgas oder einem Schwefelalkalimetall, oder auch durch Zuſammenſchmelzen des Schwefels mit Queckſilber. Auch durch lange anhaltendes Zuſammenreiben des Schwefels mit Queckſilber, ſo wie durch Schütteln des letzteren mit Schwefel und Schwefelleberlöſung wird ſchwarzes Schwefelqueckſilber erhalten, dem aber etwas überſchüſſiger Schwefel beigemengt iſt. Verdünnt man eine Auflöſung des Queckſilberoxyds in Salpeterſäure (Liquor hydrargyr. nitric. oxydat.) mit 6 Theilen deſtill. Waſſer und tröpfelt nun ſo lange eine Auflöſung des officinellen Schwefelkaliums (Kali sulphuratum) hinzu, als noch ein ſchwarzer Niederſchlag zu Boden fällt, ſo erhält man nach gehörigem Ausſüßen des Niederſchlags und Trocknen in gelinder Wärme Kriels ſchlafmachendes Pulver (Pulvis hypnoticus, narcoticus Krielii), welches doppelt Schwefelqueckſilber iſt. Daſſelbe wird auch als Nebenproduct gewonnen bei Bereitung der Blauſäure nach Vauquelins Methode durch Zerſetzung des Cyanqueckſilbers mittelſt Schwefelwaſſerſtoffgas. Kreils Aethiops narcoticus enthält gewöhnlich aber auch nebſt etwas überſchüſſigem Schwefel eine Verbindung von Schwefelqueckſilber mit dem Queckſilberoxydſalz, die ſich durch Auswaſchen mit Waſſer nicht zerlegen oder entfernen läßt. Ein aus ſchwarzem Schwefelqueckſilber und überſchüſſigem Schwefel beſtehendes officinelles Prä-

parat iſt der Aethiops mineralis (Hydrargyrum sulphuratum nigrum, Sulphuretum Hydrargyri nigrum), der gewöhnlich aus gleichen Theilen gereinigtem Queckſilber und gewaſchenen Schwefelblumen bereitet wird, durch ſo lange fortgeſetztes Zuſammenreiben, bis alles Queckſilber verſchwunden iſt und das Ganze ein gleichartiges ſchwarzes Pulver darſtellt. Da hiezu ein ſehr lange fortgeſetztes Reiben gehört, ſo kann man die Verbindung erleichtern, wenn man das Gemenge mit deſtillirtem Waſſer anfeuchtet und den Mörſer in einem Sandbad gelinde erwärmt, ohne daß aber die Hitze ſo hoch ſteigt, daß der Schwefel ſich zu erweichen anfängt. Es iſt auch um das Zuſammenreiben noch mehr abzukürzen, vorgeſchlagen worden, zu dem Queckſilber, ehe der Schwefel zugeſetzt wird, ½ bis ¼ Schwefelkalium zuzuſetzen; hiedurch wird das Queckſilber ſchneller getödtet und zur Verbindung mit dem nachher zugeſetzten Schwefel vorbereitet, ſo daß das mit Waſſer befeuchtete Gemenge in kurzer Zeit Äthiops bildet, der dann ſorgfältig mit Waſſer ausgewaſchen und getrocknet werden muß. Geiger empfiehlt ſtatt des Schwefelkaliums Schwefelammonium, wobei kein Auswaſchen nöthig iſt. Es iſt jedoch beſſer, ſich bei der Darſtellung dieſes Präparats genau an die Vorſchrift der Pharmacop. zu halten, da, wie Dulk (deſſ. Pharm. Borussic. 3te Aufl. 2 Th. S. 492) erinnert, leicht durch die angeführten Abänderungen der Bereitungsmethode eine innigere Verbindung zwiſchen Queckſilber und Schwefel bewirkt werden kann, die die Wirkſamkeit des Präparats ſchwächt, da bekanntlich der Zinnober dem Äthiops nicht in dieſer Beziehung gleich kommt. Link (Buchn. Rep. XV. 66) brachte Schwefel und Queckſilber in ein ſtarkes Glas und befeſtigte dieſes eingepackt an die Säge einer Schneidmühle, wo, wenn etwas Feuchtigkeit vorhanden war, durch das Schütteln, welches die Bewegung der Säge bewirkte, ein ſchöner Äthiops erhalten wurde. Monheim (B. Rep. 45. S. 273) empfiehlt, gleiche Theile Queckſilber, feingepulverten Zucker und Schwefelblumen mit Waſſer zu einem dünnen Brei anzurühren, dieſen unter Umrühren bei gelinder Wärme zu trocknen, von neuem mit W. zu verdünnen und das angegebene Verfahren zu wiederholen, bis alles Queckſilber verſchwunden iſt. Das Präparat wird dann mit Waſſer verdünnt, auf ein Filtrum gebracht, ausgewaſchen, getrocknet und eine halbe Stunde unter Zuſetzung von Alkohol gerieben, wo dann kein Queckſilber mehr zu bemerken iſt. — Mitſcherlich d. j. (Poggend. Ann. XVI. 353) hat den Äthiops unterſucht und gefunden, daß nach hinreichend langem Zuſammenreiben des Queckſilbers mit dem Schwefel Salpeterſäure kein Queckſilber mehr daraus auszieht, zum Beweis, daß der Äthiops nicht, wie man häufig glaubte, ein mechaniſches Gemenge aus Schwefel und Queckſilber ſey. Mitſcherlich ſchlägt vor, den Äthiops auf naſſem Wege zu bereiten, auf die Weiſe nehmlich, daß man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefel und kohlenſaurem Kali zu Hepar zuſammenſchmelze, in Waſſer auflöſe und in dieſe Löſung aufgelöſtes Queckſilberchlorid (Sublimat) tropfe, mit der Vorſicht, daß nicht alles Schwefelkali zerſetzt wird. Man erhält hierdurch einen ſchwarzen Niederſchlag, der aus Aethiops mineralis (Schwefelqueckſilber) mit etwas überſchüſſigem

Schwefel beſteht und viel feiner vertheilt iſt, als der auf trocknem Wege bereitete. — Der Äthiops wird auch nach manchen Pharmacop. durchs Zuſammenſchmelzen des Schwefels mit Queckſilber bereitet und dann durch die Benennung Aethiops mineralis fusione paratus von dem durch bloßes Zuſammenreiben dargeſtellten unterſchieden. Nach der Baier. Pharmacop. wird ein Theil gereinigter Schwefel in einem irdenen, glaſirten oder fayencenen Geſchirr bei gelindem Feuer geſchmolzen und dann demſelben eine gleiche Menge reines Queckſilber, das zuvor in einem eiſernen Löffel erwärmt worden iſt, zugeſetzt. Man rührt das Gemenge noch einige Zeit bei gelinder Wärme zuſammen und reibt es dann nach dem Erkalten, bis es gleichförmig ſchwarz erſcheint. — Das durch Niederſchlagung dargeſtellte Schwefelqueckſilber erſcheint als ein voluminöſer Niederſchlag, der ein ſammtſchwarzes, lockeres und ſehr zartes Pulver liefert, welches in Waſſer unlöslich und geſchmacklos iſt und durch Sublimation in rothes Schwefelqueckſilber (Zinnober) umgewandelt wird. Der Aethiops mineralis iſt ein völlig gleichförmiges, ſchweres, ſchwarzes, geſchmackloſes, in Waſſer und wäſſerigen Säuren unlösliches Pulver, das ſich beim Erhitzen ebenfalls in Zinnober umändert, dabei aber den freien Schwefel fahren läßt. Durch Schwefelkohlenſtoff kann der überſchüſſige Schwefel aus dem Äthiops ausgezogen werden. Concentrirte Ätzlauge nimmt anfangs nur den überſchüſſigen Schwefel daraus auf, löſt aber bei fortgeſetztem Kochen das Schwefelqueckſilber zuletzt auch auf. Nach dem Erkalten ſchwärzt ſich die Auflöſung, aus welcher ſich beim Vermiſchen mit Salmiakwaſſer Schwefelqueckſilber abſcheidet. Beim Abdampfen kryſtalliſirt daraus ein Schwefelſalz in weißen, ſeidenartig glänzenden Kryſtallen, welches aus Schwefelkalium, Schwefelqueckſilber und Waſſer beſteht. Dieſes Salz wird von reinem W. auf die Weiſe zerſetzt, daß ſich ſchwarzes Schwefelqueckſilber ungelöſt ausſcheidet, und Schwefelkalium mit weniger Queckſilber gelöſt bleibt. Der durch Schmelzen bereitete Äthiops iſt ein grauſchwarzes, etwas ins Violette ſich ziehendes, ſehr ſchweres Pulver, welches ſich übrigens gleich dem vorigen verhält, ſich aber durchs Kochen mit ſtarker Ätzlauge in Zinnober verwandelt. Das ſchwarze Schwefelqueckſilber verbrennt an der Luft mit blauer Flamme und wird durch Königswaſſer entfärbt; dabei wird unter Abſcheidung von Schwefel zum Theil Zinnober, zugleich aber ätzender Queckſilberſublimat und Schwefelſäure gebildet. In der Hitze wird es durch fixe Alkalien, alkaliſche Erden, Metalle und Metalloxyde zerlegt, indem ſich das Queckſilber verflüchtigt, und die neuentſtandenen Schwefelmetalle zurückbleiben. Das Schwefelqueckſilber iſt eine Schwefelbaſe, die, wie ſchon oben angeführt wurde, mit andern Salzen, namentlich mit ſchwefelſaurem und ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, mit Queckſilberchlorid, Bromid, Jodid und Fluorid Verbindungen eingeht, die in Waſſer, Schwefelſäure und Salpeterſäure unlöslich ſind. Dem auf naſſem Wege bereiteten Äthiops ſind oft ſolche Salze beigemiſcht, daher er nicht zum Arzneigebrauch anzuwenden iſt. Der gut bereitete Äthiops darf auch, durch die Loupe betrachtet, keine Queckſilberkügelchen mehr erkennen laſſen und muß ſich in der Hitze voll-

kommen verflüchtigen. Ferrari (Pharm. Centr. B. 1835 S. 223) hat eine Vorſchrift zur Bereitung des Äthiops gegeben, nach welcher ein dem Queckſilberoxydul correſpondirendes Schwefelqueckſilber (einfach Schwefelqueckſilber) gebildet werden ſoll. Nach dieſer werden die dazu nöthigen Materialien in folgendem Verhältniß genommen: 9 Unzen ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, 6 Unzen metalliſches Queckſilber, 1 Pfund Schwefelblumen und Schwefelkalium nach Belieben. Man extinguire zuerſt in einem ſteinernen Mörſer das ſchwefelſ. Queckſilber mit dem Queckſilber unter Zuſatz einiger Tropfen Waſſer. Sodann reibt man den Schwefel hinzu und gießt endlich von der Schwefelleberauflöſung unter fortwährendem Reiben ſo viel zu dem Pulver, daß eine weiche Paſte entſteht. Dieſe iſt mit kochendem Waſſer zu verdünnen, der entſtehende Niederſchlag auf einem Filter mit Waſſer auszuwaſchen und bei gelinder Wärme zu trocknen. Das bei dieſem Verfahren zuerſt gebildete Queckſilberoxydulſalz wird dann durch das Schwefelkalium in Schwefelqueckſilber verwandelt. Es iſt einleuchtend, daß dieſes Präparat den Äthiops eben ſo wenig erſetzen wird, als das Pulvis hypnoticus, und daß alle dergleichen angebrachten Veränderungen in der Bereitung dieſes Mittels ein von dem eigentlichen Äthiops immer abweichendes Präparat liefern werden. Durch's Vermengen gleicher Theile Aethiops mineralis und Schwefelantimon entſteht der Aethiops antimonialis, der nach manchen Vorſchriften auch durch's Zuſammenreiben von 2 Theilen Schwefelantimon mit 1 Theil Queckſilber und 1 Theil Schwefel zuſammengeſetzt werden ſoll. Beide Vorſchriften geben ein gleiches Präparat. Es iſt aber von demjenigen Aeth. antimon. verſchieden, der nach der urſprünglichen Vorſchrift durch's Zuſammenreiben von 3 Theilen Schwefelantimon und 1 Theil Queckſilber bis zum Verſchwinden des letzteren bereitet wurde. Dieſer letztere enthält kein Schwefelqueckſilber, ſondern das Queckſilber befindet ſich darin bloß im feinzertheilten Zuſtande mit dem Schwefelantimon gemengt.

Durch Sublimation des ſchwarzen Schwefelqueckſilbers wird das rothe Schwefelqueckſilber, der Zinnober, erhalten. Dieſer kommt ſehr häufig ſchon gebildet in der Natur vor, bisweilen in ſehr ſchönen rothen, durchſichtigen, rhomboëdriſchen Kryſtallen, auch faſerig und ſtaubartig, am häufigſten jedoch in unförmlichen, mehr oder weniger unreinen, dunkelrothen Maſſen. Der zum Arzneigebrauch beſtimmte Zinnober muß jedoch künſtlich bereitet werden, da der natürliche faſt ſtets andere Beimengungen enthält. Im Kleinen geſchieht die Bereitung auf folgende Weiſe: Man ſchmelze 1 Theil Schwefel in einem mehr weiten als tiefen glaſurten, irdenen Gefäß mit flachem Boden, rühre in kleinen Antheilen 6—7 Theile vorher in einem Schmelztiegel oder eiſernen Löffel ſtark erwärmtes Queckſilber darunter und erhalte das Gemiſch ſo lange unter fortdauerndem Umrühren über dem Feuer, bis es ſich ohne nahe gebrachte Flamme von ſelbſt entzündet. Hat es ½ bis 1 Minute gebrannt, ſo iſt das Gefäß vom Feuer zu entfernen, und das weitere Brennen durch genaues Bedecken des Gefäßes zu unterdrücken. Doch iſt es jederzeit nothwendig, dieſe Selbſtentzündung abzuwarten, weil ſie ſonſt während der

Sublimation des Zinnobers, oft mit heftiger Exploſion verbunden, ſtatt findet, wodurch das Sublimirgefäß zerſprengt, und die Maſſe umhergeſchleudert wird. Dieſe Feuererſcheinung iſt kein Verbrennen des Schwefels, ſondern das Reſultat der innigern Miſchung des Queckſilbers mit dem Schwefel, die jedesmal mehr oder weniger bemerklich wird, wenn Subſtanzen, welche ſtarke chemiſche Anziehungen oder verſchiedene elektriſche Verhältniſſe beſitzen, in Verbindung mit einander treten. Das erhaltene ſchwarze Schwefelqueckſilber wird hierauf zerrieben und zur Entfernung des etwa überflüſſig darin enthaltenen Schwefels in einer Theetaſſe oder Schale auf einer Sandkapelle eine kurze Zeit erhitzt, weil ſonſt der Schwefel ſich während der Sublimation dem Zinnober einmiſchen und ſeine Farbe verderben würde; hierauf wird es in einen gläſernen Kolben, der davon nur halb erfüllt werden darf, geſchüttet, derſelbe, nachdem er mit einem Thon- oder Kreideſtöpſel verſchloſſen worden iſt, entweder ins Sandbad oder in ein Tiegelbad geſetzt, mit Sand umſchüttet, und nun die Sublimation begonnen. Dieſelbe iſt, wie jede Sublimation, zuerſt mit gelindem Feuer anzufangen, und dieſes dann allmählig ſo zu verſtärken, daß alles Schwefelqueckſilber als Sublimat aufgetrieben wird. Während der Sublimation iſt darauf zu ſehen, daß ſich der Hals des Kolbens von dem anſetzenden Zinnober nicht verſtopfe, weshalb man von Zeit zu Zeit mit einem vorher erwärmten eiſernen Draht die Öffnung ſondiren muß. Bei der Sublimation im Tiegel kann, wenn die Flamme an den obern Theil des Kolbens ſchlägt, leicht der Zinnober verflüchtiget werden, oder das Glas eine Schmelzung erleiden. Dieß wird jedoch dadurch verhütet, daß man vorher auf den Rand des Tiegels entweder platte Ziegelſtücken oder Scherben ſo aufküttet, daß dieſelben nicht nur den Raum zwiſchen dem Kolben und dem Tiegelrand bedecken, ſondern auch nach Verhältniß der Größe des Tiegels ein, 1½ bis 3 Zoll breites kreisförmiges Dach außerhalb des Tiegels bilden, woran ſich die Flamme bricht und zugleich von dem obern aus dem Tiegel hervorragenden Theil des Kolbens entfernt bleibt. Die Sublimation iſt als beendigt anzuſehen, wenn der glühende Boden des Kolbens leer erſcheint, welches ſich ſehr gut bemerken läßt, wenn man nach Wegnahme des Stöpſels in den Kolben hineinſieht. Zur Erhöhung der Farbe des Zinnobers iſt es aber zweckmäßig, das Glühen noch einige Zeit fortzuſetzen. Nach dem Erkalten findet ſich der Zinnober im Halſe des Kolbens als eine äußerlich metalliſch glänzende, braune oder ſchwarzrothe, ſtrahlige Maſſe, die aus lauter neben einander liegenden Nadeln beſteht und auf einem Reibſtein von Porphyr mit Waſſer gerieben, eine einförmig hochrothe Farbe annimmt. Bei der fabrikmäßigen Bereitung des Zinnobers geſchieht die Sublimation in großen irdenen beſchlagenen Töpfen über freiem Feuer. Je größer die Quantität Zinnober iſt, die auf einmal dargeſtellt werden ſoll, deſto ſchöner fällt deſſen Farbe aus. Der fein präparirte Zinnober führt im Handel den Namen Vermillon; der in Holland fabricirte, ſo wie der aus China eingeführte Zinnober beſitzt als Vermillon eine brennendrothe Farbe, die ihm nach Paiſée durch Schlämmen und langes Aufbewahren unter Waſſer an einem dunklen

Ort ertheilt werden ſoll. Auch unter Alkohol und einer Auflöſung von kohlenſaurem Natrum verbeſſert ſich die Farbe des Zinnobers; derſelbe Zweck wird auch erreicht, wenn man beim Zerreiben deſſelben etwas rauchende ſalpetrige Salpeterſäure oder concentrirte Eſſigſäure zuſetzt. Ein dem chineſiſchen an Schönheit und Glanz gleichkommendes Präparat wird nach Wehrle (Baumgartner Zeitſchrift f. Phyſ. II. 29) auf folgende Weiſe erhalten: Man ſublimirt auf gewöhnliche Weiſe dargeſtellten Zinnober mit 1 PC. Schwefelantimon. Der Sublimat wird fein gerieben und geſchlämmt, hierauf mit Schwefelkalium und Salzſäure digerirt, und endlich mit Waſſer, welches ¼ PC. Gallert aufgelöſt enthält, präparirt. Durch verſchiedene Quantitäten des Schwefelantimons laſſen ſich verſchiedene Nüancirungen der Farbe hervorbringen. Der ſo bereitete Zinnober zeigt keinen Antimongehalt. — Auch auf naſſem Wege läßt ſich Zinnober bereiten. Schulze erhielt ihn zuerſt auf dieſem Wege im Jahr 1687, als er einen Theil Queckſilber mit 8 Th. Schwefelammonium übergoß und die Miſchung öfters ſchüttelte. Das Queckſilber verlor bald ſeinen Glanz, wurde ſchwarz und verwandelte ſich zuletzt in ſchönen Zinnober. Nach Brunner wird ein ſchöner Zinnober erhalten, wenn man 300 Th. Queckſilber, 114 Th. Schwefel, 75 Ätzkali und 400 bis 450 Th. Waſſer auf einander wirken läßt. Queckſilber und Schwefel werden zuerſt auf gewöhnliche Art vollſtändig zu Mohr gerieben, ſo daß alles Queckſilber vollſtändig verſchwunden iſt. Auf dieſen Mohr wird nun die Löſung des Alkalis in Waſſer in kleinen Antheilen gegoſſen und das Gemenge in einer Porcellanſchale vermittelſt eines breiten Piſtills anfangs beſtändig, hernach nur von Zeit zu Zeit umgerührt, indem man die Schale in einem Waſſerbad einer Temperatur von + 45 C. ausſetzt, die nie über + 50° ſteigen darf. Sobald die Maſſe ſchmutzig braunroth erſcheint, hat man ſehr darauf zu achten, daß die Wärme nicht über 45° gehe. Erſcheint die Flüſſigkeit gallertartig, ſo iſt Waſſer zuzuſetzen, damit das Schwefelqueckſilber pulverförmig bleibt; auch muß das verdunſtete Waſſer von Zeit zu Zeit erſetzt werden. Nach mehreren Stunden verändert die Maſſe ihre Farbe und wird ſchmutzig braunroth, bis ſie endlich die ſchönſte Scharlachröthe erhält. Man erhält dieſelbe noch einige Zeit in derſelben Temperatur, ſchlämmt dann den gebildeten Zinnober von dem noch freien Queckſilber ab, und trocknet ihn bei gelinder Wärme. Es wird aus den oben angegebenen Quantitäten ungefähr 328—330 Zinnober erhalten werden. Kirchhof ſchrieb 300 Th. Queckſilber, 68 Schwefel und 180 Kali vor; allein bei Befolgung dieſes Verhältniſſes erhält man weniger Zinnober, und der, welcher erhalten wird, muß mit Kalilauge gewaſchen werden, weil Waſſer aus der anhängenden Mutterlauge ſchwarzes Schwefelqueckſilber niederſchlägt. Aus der Mutterlauge ſchied ſich nach Kirchhof beim Verdunſten erſt ein wenig unterſchwefelſaures Kali aus, und bei weiterer Concentration erſtarrte ſie zu einer aus feinen, farbloſen Kryſtallen beſtehenden Maſſe, welche das ſchon oben beim Aethiops mineral. erwähnte Salz iſt, das aus Schwefelkalium, Schwefelqueckſilber und Waſſer beſteht. Döbereiner hat als das einfachſte Verfahren, den Zinnober auf

naſſem Wege darzuſtellen, vorgeſchrieben, metalliſches Queckſilber mit einer ziemlich concentrirten Auflöſung des ſiebenten Schwefelkaliums (ſ. Kali sulphuratum) in Berührung zu ſtellen und damit unter beſtändigem Reiben mit einem flachen Piſtille ſo lange gelinde zu erhitzen, bis das Queckſilber in eine dunkelrothe pulverige Maſſe verwandelt iſt, wozu bei 1 Pfund Queckſilber 1 bis 1½ Stunde erfordert wird. Der gebildete Zinnober iſt dann von der überſtehenden Flüſſigkeit zu trennen, mit einer kleinen Menge verdünnter Ätzlauge zu übergießen und damit bei einer Temper. von + 40 bis + 50 C. ſo lange zu reiben, bis er brennend roth erſcheint. Die abgegoſſene Flüſſigkeit, welche erſtes Schwefelkalium und etwas Schwefelqueckſilber aufgelöſt enthält, kann nach vorhergegangener Sättigung mit Schwefel, wobei das aufgelöſte Schwefelqueckſilber, welches nur mit dem erſten Schwefelkalium eine Verbindung eingeht, ausgeſchieden wird, auf's neue zur Zinnoberbereitung benutzt werden. Martius benutzte das oben bei Aethiops miner. von Link angegebene Mittel, die Verbindung des Schwefels mit Queckſilber auf eine leichte Weiſe zu bewerkſtelligen, auch zur Darſtellung des Zinnobers, indem er 1 Th. Schwefelblüthe und 7 Th. Queckſilber in einem ſtarken gläſernen Gefäß mit 2—3 Th. conc. Schwefelleberlöſung ſo übergoß, daß noch ein Theil des Gefäßes leer blieb, und er das Gefäß, zwiſchen Sägeſpähnen u. ſ. w. recht feſt gepackt, an den oberen Balken der Säge einer Sägmühle befeſtigte. In 2—3 Tagen war der ſchönſte Zinnober gebildet.

Die Bildung des Zinnobers auf naſſem Wege mittelſt der Schwefelalkalien beruht auf der Geneigtheit der höheren Schweflungsſtufen der electropoſitiven Metalle, ihren Schwefelüberſchuß an andere Metalle abzutreten. Das 5te Schwefelkalium z. B. kann 2 At. ſeines Schwefels an Queckſilber abtreten und 1 At. des letztern in Zinnober verwandeln, und bei Anwendung der höchſten Schweflungsſtufe des Kali erfolgt die Umwandlung des Queckſilbers in Zinnober noch ſchneller. Auch durch Digeſtion von Queckſilberoxyd, Queckſilberchlorür, Hahnem. Queckſilber, mineraliſchem Turpith mit Schwefelleberlöſung oder Schwefelammonium wird Zinnober gebildet. Der auf naſſem Wege aus Queckſilber, Schwefel und Ätzkali bereitete Zinnober verliert oft ſeine glühend rothe Farbe, wenn er zu lange dem Feuer ausgeſetzt bleibt. Dem ſo braun gewordenen Zinnober kann man aber nach Storch (B. Rep. 42. S. 324) ſein eigenthümliches Feuer wieder geben, wenn man ihn wiederholt mit Waſſer erwärmt. Durch Auswaſchen mit deſt. Waſſer kann ihm auch der hepatiſche Geruch entzogen werden. Liebig (Annal. d. Pharm. V. 289. VII. 49) bereitet einen ſchönen Zinnober auf die Weiſe, daß er Mercurius praecipitatus albus, am beſten friſch gefällt, mit Schwefelammonium (hydrothionſaures Schwefelammonium mit Schwefel geſättigt durch Digeſtion in einer verſchloſſenen Flaſche) übergießt und das Gemiſch an einem etwa 40° bis 50° C. warmen Ort ſtehen läßt. Je concentrirter die Flüſſigkeit iſt, um ſo ſchneller röthet ſich das gebildete Schwefelqueckſilber, und um ſo ſchöner wird die Farbe. Wenn ſie den höchſten Glanz erreicht hat, wird die Flüſſigkeit abgegoſſen und der Zinnober zur

Entfernung von niedergefallenem Schwefel mit etwas kauſtiſchem Kali digerirt, worauf man ihn auswäſcht und trocknet. Er ſteht dem ſchönſten chineſiſchen Zinnober ganz gleich.

Der Zinnober beſitzt ein ſpec. Gew. von 8,1, iſt von lebhaft ſcharlachrother Farbe, ohne Geruch und Geſchmack und in Waſſer, Alkohol, wäſſerigen Säuren und Ätzlauge unauflöslich. In leicht verſchloſſenen Gefäßen läßt er ſich unverändert ſublimiren. Beim Erhitzen geht ſeine Farbe anfangs in das Bläuliche, bei 200 R. in das Braune und bei noch höherer Temperatur in das Schwarze über. Erhitzt man präparirten Zinnober in einer dünnen Glaskugel ſo lange, bis ſich davon ein Theil zu ſublimiren anfängt, wirft ihn alsdann ſammt dem Glaſe in eiskaltes Waſſer, ſo iſt eine weſentliche Veränderung in demſelben vorgegangen. Er iſt nun nicht mehr roth, ſondern ſchwarz, dieſe Farbe auch bei der feinſten Zerreibung beibehaltend. Dieſer Queckſilbermohr läßt ſich aber durch abermaliges Erwärmen und Sublimiren wieder in Zinnober (rothes Schwefelqueckſilber) zurückführen, ohne etwas Wägbares aufzunehmen oder zu verlieren. Beim Glühen unter Zutritt der Luft entzündet er ſich, mit blauer Farbe verbrennend, wobei ſich der Schwefel in ſchweflige Säure und das Queckſilber in Dampf verwandelt. Von heißer concentrirter Salpeterſäure oder Salzſäure wird er auf naſſem Wege nicht bedeutend verändert, durch kochende Schwefelſäure aber unter Entwicklung von ſchwefligſaurem Gas theilweiſe zerlegt. Beim Erhitzen mit den fixen Ätzalkalien, alkaliſchen Erden, ſo wie mit den meiſten Metallen oder ihren Oxyden erfolgt eine Zerſetzung deſſelben; es entſtehen die entſprechenden Schwefelmetalle, und das Queckſilber verflüchtigt ſich, daher man ſich dieſer Zerſetzung, wie bereits oben angeführt worden iſt, zur Gewinnung eines reinen Queckſilbers bedient. Von Königswaſſer wird er aufgelöſt und in Chlorgas entzündet er ſich, indem Queckſilberſublimat und Chlorſchwefel entſtehen. Von Zinnchlorürauflöſung erleidet er eine Zerſetzung, es ſcheidet ſich metalliſches Queckſilber aus unter gleichzeitiger Entſtehung von Schwefelzinn und Schwefelwaſſerſtoffgas. Der Zinnober hat keine giftigen Eigenſchaften und bildet, wie das ſchwarze Schwefelqueckſilber und das einfache Schwefelqueckſilber, eine ſtarke Schwefelbaſe, die nicht allein mit flüchtigen Sulphiden flüchtige Schwefelſalze darſtellt, ſondern auch die ſchon erwähnten Verbindungen mit andern Salzen eingeht.

Der käufliche gepulverte Zinnober iſt zuweilen mit Minium oder andern fremden Stoffen verfälſcht. Das Bleioxyd ertheilt dem Zinnober eine mehr ins Pomeranzenfarbige ſchielende Farbe, und der mit einem ſolchen Zinnober gekochte Eſſig nimmt einen ſüßen Geſchmack an, aus welchem dann zugetröpfelte Schwefelſäure Bleivitriol niederſchlägt. Drachenblut würde ſich beim Digeriren mit Alkohol auflöſen, und ein ſolcher Zinnober auch, auf glühende Kohlen geworfen, einen balſamiſch harzigen Geruch ausſtoßen. Überhaupt werden faſt alle zur Verfälſchung des Zinnobers dienenden Stoffe bei der Verflüchtigung deſſelben in einer Schale zurückbleiben und ſich leicht erkennen laſſen. Auf Arſenik, der ſich als Schwefelarſenik vorfinden würde,

wird er am ſicherſten dadurch geprüft, daß man ihn mit 5 Theilen Salzſäure, der etwas Salpeterſäure zugemiſcht worden, digerirt, die Auflöſung filtrirt, mit kohlenſaurem Kali das Queckſilberoxyd abſcheidet und die wieder mit Eſſigſ. geſäuerte, filtrirte Flüſſigkeit auf die bei Arſenicum angegebene Weiſe weiter unterſucht. Der Schwefelarſenik kann auch dadurch gefunden werden, daß man den Zinnober mit Ätzlauge digerirt, worin er ſich auflöſt und aus dieſer Flüſſigkeit auf Zuſatz einer Säure als gelber Schwefelarſenik zu Boden fällt.

Der Mercurius violaceus iſt nur durch die Farbe von dem Zinnober verſchieden und wird erhalten, wenn 4 Th. Schwefel geſchmolzen und nach und nach 6 Th. Queckſilber und 4 Th. Salmiak darunter gerührt werden, worauf die erkaltete Maſſe gepulvert und bei allmählig verſtärktem Feuer ſublimirt wird; die weißen Blumen ſind zu beſeitigen, und der untere ſchwere Sublimat iſt noch 3mal zu ſublimiren. Von dieſem neuen Sublimat wird der obere leichte und gelbe Antheil entfernt, der untere ſchwere und ſchwärzliche, zuweilen violette Sublimat aber zu feinem Pulver zerrieben, über demſelben Alkohol abgebrannt und dann als das verlangte Präparat aufbewahrt.

Mit den meiſten Metallen geht das Queckſilber eine Verbindung ein, mit ihnen Metallgemiſche bildend, welche man Amalgame, die Arbeit ſelbſt aber das Amalgamiren oder Verquicken nennt. Die Verfertigung dieſer Amalgama geſchieht entweder durch Reiben der gekörnten oder gefeilten Metalle mit Queckſilber in der Kälte, oder die Metalle werden vorher geſchmolzen und ihnen dann das Queckſilber zugeſetzt. Dieſe Amalgama ſind wahre Auflöſungen der Metalle in metalliſchem Queckſilber; beträgt in ihnen das Queckſilber nach Verhältniß des andern Metalls nur wenig, ſo ſind ſie feſt, ſpröde und zerreiblich, da im Gegentheil, wenn das andere Metall nur wenig beträgt, das Amalgama faſt ſo flüſſig, wie reines Queckſilber, ſeyn kann. Unter gewiſſen Umſtänden können auch manche Amalgama im kryſtalliniſchen Zuſtand erſcheinen, wenn die Verbindung in der Wärme gemacht wurde, und das Gemiſch langſam erkaltete. In mittlern Verhältniſſen iſt das Amalgama breiartig (Quickbrei) oder teigartig, dann ſcheidet es ſich leicht, auf einer geneigten Glasplatte liegend, mechaniſch in einen feſtern und einen flüſſigern Theil, indem der letztere abläuft. Wird ein ſolches Amalgama durch Leder gepreßt, ſo geht nur der flüſſige Theil hindurch, der aber allerdings noch von dem andern Metall etwas aufgelöſt enthält, ſo wie auch der feſte zurückbleibende Antheil noch Queckſilber zurückbehält. Wenn ein Amalgam hinlänglich erhitzt wird, ſo verflüchtigt ſich das Queckſilber, und das andere Metall bleibt, falls es nicht flüchtig iſt, zurück. Daß übrigens das Queckſilber etwas von dem andern Metall mit verflüchtigt, iſt ſchon oben bei Beſchreibung der Deſtillation des Queckſilbers gezeigt worden; ſelbſt Gold und Silber wird, jedoch nur in ſehr geringer Menge, mit dem Queckſilber verflüchtigt. Die Amalgame der Metalle, der Alkalien und Erden, welche bis jetzt bekannt ſind, werden auf galvaniſchem Wege oder durch Zerlegung eines ihrer Salze mit Natriumamalgama oder durch unmittelbare Vereinigung

der beiden Metalle, welche nicht ſelten mit Feuererſcheinung und Exploſion erfolgt, erhalten. Das Gold verbindet ſich mit dem Queckſilber leicht, ſchon in der Kälte, am ſchnellſten, wenn man dünne Goldbleche glühend macht und in erhitztes Queckſilber wirft. Ein aus 1 Th. Gold und 6 Th. Queckſilber beſtehendes Amalgam gibt dendritiſche Kryſtalle, die in der Wärme ſchmelzbar ſind. Das Goldamalgama dient zur Vergoldung anderer Metalle, vorzüglich des Kupfers, im Feuer, indem ſich das Queckſilber verflüchtigt und das Gold als einen dünnen Überzug auf dem Kupfer zurückläßt. Baumé hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß das Gold, wenn es mit vielem Queckſilber verbunden iſt, ſich zugleich mit dem Queckſilber oxydire, wenn dieſe Verbindung eben ſo behandelt wird, wie Queckſilber, das man an und für ſich in rothes Oxyd verwandeln will. Aus der Auflöſung des Goldes in Königswaſſer ſchlägt das Queckſilber metalliſches Gold als einen dunkelbraunen Staub nieder, der aber mit dem zugleich entſtehenden Calomel vermengt iſt. — Mit dem Silber amalgamirt ſich das Queckſilber eben ſo leicht, als mit dem Gold, und das Silber wird aus der Auflöſung in Salpeterſäure durch Queckſilber metalliſch gefällt; iſt Queckſilber im Überſchuß vorhanden, ſo vereinigt ſich das niederfallende Silber mit einem Theil des Queckſilbers zu büſchelförmig verbundenen Säulen (Dianenbaum.) Das Silber hat übrigens eine große Verwandtſchaft zum Queckſilber, die Verbindung iſt ſpecifiſch ſchwerer, als Queckſilber, und ſinkt in demſelben zu Boden. — Mit dem Kupfer geht das Queckſilber am leichteſten auf naſſem Wege eine Vereinigung ein; aus der Auflöſung des Kupfers in Salpeterſäure ſchlägt das Queckſilber metalliſches Kupfer nieder. Eine kleine blanke Kupfermünze zeigt das Queckſilber noch in einer Auflöſung an, die nur $\frac{1}{64000}$ Oxydul enthält, indem dieſe ſich nach 8 Stunden mit einzelnen weißen Flecken bedeckt (ſ. jedoch die oben erwähnten Verſuche von Vogel). Wismuth, Zinn, Blei, Zink und Kadmium vereinigen ſich ſchon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Queckſilber; das käufliche iſt oft mit den 3 erſt genannten Metallen verunreinigt. Werden Zinnfolien mit Queckſilber amalgamirt, und wird das feſte Amalgama auf Glas befeſtigt, ſo erhält man die Spiegel. Das Bleiamalgama dient ebenfalls zum Spiegelbelegen. Das Eiſenamalgama läßt ſich auf trocknem Wege nur ſchwierig darſtellen; auf naſſem Wege wird es erhalten durch Zerlegung einer Eiſenvitriollöſung mit Natriumamalgama. Das auf letztere Weiſe dargeſtellte iſt ziemlich dickflüſſig; wird es auf einem Uhrglaſe über der Spirituslampe erhitzt, ſo verbrennt das Eiſen unter einer ſehr ſchönen Lichterſcheinung zu Oxyduloxyd. Mit Antimon vereinigt es ſich nur in der Wärme, zu einem weichen, körnigen Amalgam. Arſenik gibt mit dem Queckſilber eine graue Verbindung. — Das ſich in den Apotheken findende weißmachende Pulver, das Mützen oder Knopfpulver, beſteht aus einem Amalgama von 2 Th. Zinn und 3 Th. Queckſilber, das man mit 16 Th. Kreide oder weißgebranntem Hirſchhorn verreibt. Es theilt andern Metallen, die damit gerieben werden, eine Silberfarbe mit oder überqueckſilbert ſie vielmehr.

Hydrogenium. Waſſerſtoff.

Der Waſſerſtoff, welcher zu den einfachen Stoffen (Elementen) gehört, erſcheint in ſeinem einfachſten Zuſtande als Gas. Außer der unmerklich kleinen Menge Waſſerſtoffgas (nach Bouſſingault $\frac{13}{130000}$ bis $\frac{3}{111000}$, welche die Atmoſphäre enthält, und welche ſich an manchen Orten durch chemiſche, auf der Oberfläche der Erde oder in der Luft vor ſich gehende Naturproceſſe entwickelt, bietet uns die Natur den Waſſerſtoff nur in mancherlei Verbindungen mit andern Stoffen dar. Mit Sauerſtoff vereint, findet er ſich in der größten Menge im Waſſer, welches dem Gewicht nach 11 PC. davon enthält; eben ſo kommt er, jedoch ſparſamer, an Kohlenſtoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Stickſtoff gebunden vor und iſt ein Beſtandtheil aller thieriſchen und vegetabiliſchen Stoffe, mit Ausnahme der Sauerkleeſäure, welche nur aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff beſteht. Das ſich in den Bergwerken entwickelnde brennbare Gas, welches die Bergleute Grubengas, ſchlagende Wetter nennen, iſt Waſſerſtoffgas, welches Kohle aufgelöſt hat. Das Waſſerſtoffgas, die brennbare Luft (Gas hydrogenium) wird immer durch Zerſetzung des Waſſers oder der Waſſerſtoffſäuren erhalten, indem man entweder Waſſerdämpfe durch eine glühende eiſerne Röhre hindurch gehen läßt, oder das Waſſer mittelſt Zink oder Eiſen und Schwefelſäure zerlegt. Der letztere Weg iſt der bequemſte; man darf nur in einer Retorte oder in einer mit einer Röhre verſehenen Flaſche Zink oder Eiſenfeile mit Vitriolöl, welches mit der 8fachen Menge Waſſers verdünnt worden iſt, übergießen, und das ſich entbindende Gas in mit Waſſer gefüllten Flaſchen auffangen. In dem Augenblick, wo Zink und Säure ſich berühren, erfolgt Entwicklung von Waſſerſtoffgas, die Maſſe kommt in ſtarkes Aufwallen, und das ausſtrömende, aus dem Waſſer tretende Gas entzündet ſich bei Annäherung eines mit Flamme brennenden Körpers mit Exploſion. Dieſes Gas iſt Knallgas, d. h. Waſſerſtoffgas mit der atmoſphäriſchen Luft des Gefäßes gemengt, welches man entweichen läßt, und das Gas erſt dann auffängt, wenn die auf der Oberfläche erſcheinenden Gasblaſen, ohne zu explodiren, ruhig abbrennen, ein Zeichen, daß ſich jetzt Waſſerſtoff allein entbindet. Das Waſſer wird in dieſem Proceß durch das mächtige Beſtreben der Schwefelſäure, ſich mit dem Zinkoxyd oder Eiſenoxyd zu verbinden, wodurch die Verwandtſchaft des Zinks oder Eiſens zum Sauerſtoff ebenfalls geſteigert wird, in ſeine beiden Beſtandtheile zerlegt, ſein Sauerſtoff geht an das Zink, und ſein Waſſerſtoff tritt gasförmig auf. Wird dagegen das Zink mit Salzſäure übergoſſen, ſo erfolgt die Waſſerſtoffgas-Entwicklung nicht auf Koſten des Waſſers, ſondern die Salzſäure erleidet ſelbſt eine Zerſetzung. Das Zink bemächtigt ſich des Chlors, Chlorzink bildend, das aufgelöſt bleibt, und der Waſſerſtoff der Säure tritt als Gas hervor. Das ſo erhaltene Waſſerſtoffgas iſt aber nicht rein; es beſitzt einen widrigen Geruch, indem ſich aus dem Kohlenſtoff, welchen das gewöhnliche käufliche Zink und Eiſen ſtets enthält, und dem ſich entwickelnden Waſſerſtoffgas eine ölartige flüchtige Subſtanz bildet,

die ſich in Dampfform dem Gaſe beimengt und dieſem den ſtinkenden Geruch ertheilt. Läßt man das Gas durch Ätzlauge oder Alkohol ſtreichen, ſo nehmen dieſe das Öl auf, und das Gas verliert den üblen Geruch. Döbereiner benimmt dem Waſſerſtoffgas den Geruch dadurch, daß er in jede der damit angefüllten Flaſchen vor dem Verſchließen derſelben ein cylindriſches Stück friſch ausgeglühter, mit Waſſer getränkter Holzkohle unter dem Waſſer einſchiebt und dieſe mit dem Gas in Berührung läßt. Die Kohle abſorbirt nach und nach, beſonders unter Mitwirkung des Lichts, welches auf der Oberfläche der Kohle Wärme erzeugt und dadurch eine auf- und abſtrömende Bewegung des Waſſerſtoffgaſes veranlaßt, den riechenden Stoff, und das Gas bleibt rein zurück. Am reinſten wird aber das Waſſerſtoffgas mittelſt der galvaniſchen Electricität erhalten, indem man Platin- oder Golddrähte von den Polen einer Volta'ſchen Säule in ausgekochtes und dadurch luftfrei gemachtes Waſſer leitet und ihre Enden darin bis auf einige Linien nähert. Sogleich ſteigen vom — Poldrahte Waſſerſtoffbläschen, vom + Poldrahte Sauerſtoffbläschen auf; die man mit Hülfe eines zweckmäßigen Apparates abgeſondert auffangen kann. Werden ſtatt der Gold- oder Platindrähte Drähte von Eiſen, Zink oder Meſſing genommen, ſo wird bloß Waſſerſtoffgas erhalten; indem das Oxygen dieſe Drähte oxydirt. Nach Fuchs wird auch ſehr reines Waſſerſtoffgas erhalten, wenn man in mit deſt. Waſſer verdünnter Salzſäure einen Platintiegel umſtürzt und auf ſeinen Boden eine Zinkplatte legt, wo ſich das Gas im Tiegel anſammelt.

Das Waſſerſtoffgas iſt farblos, permanent-elaſtiſch und im reinen Zuſtande auch geruch- und geſchmacklos. Es iſt der leichteſte Körper und faſt 16mal leichter, als das Sauerſtoffgas, ſein ſpec. Gew. beträgt nur 0,0688. Es zeigt weder ſaure, noch alkaliſche Eigenſchaften, trübt das Kalkwaſſer nicht und iſt weder zur Unterhaltung des Verbrennens, noch zum Athmen tauglich. Wird es für ſich eingeathmet, ſo bringt es Bruſtbeklemmung, Ohnmacht und Schlagfluß hervor; mit atmoſphäriſcher Luft eingeathmet, erregt es Schlaf und Betäubung. Es iſt nicht an ſich giftig, wie z. B. das Chlor, Schwefelwaſſerſtoffgas ꝛc.; nur inſofern, als es den Zutritt des allein athembaren atmoſphäriſchen Sauerſtoffs zu den Lungen hindert, wirkt es ſchädlich; doch kann es (beſonders mit etwas atmoſphäriſcher Luft vermiſcht) eine Weile, jedoch nicht länger als einige Minuten lang, ohne Nachtheil eingeathmet werden und erhöht, wie beobachtet worden iſt, die Stimme. Es iſt ausgezeichnet brennbar; wird eine angezündete Kerze in einen langen, ſchmalen Cylinder, der mit Waſſerſtoffgas angefüllt und oben offen iſt, ſo daß er mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung kommt, getaucht, ſo erliſcht zwar die Flamme, allein das Gas fängt Feuer und brennt an der Stelle, welche mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung iſt, mit einer bei Tage nicht recht ſichtbaren Flamme, die aber einen ungemein großen Hitzgrad hat. Je reiner das Gas iſt, um ſo ungefärbter erſcheint die Flamme; je unreiner, um ſo mehr wird ſie gelblich, bläulich oder grün gefärbt. Wird der Flamme ein ſtarrer, glühfähiger Körper zur Berührung gegeben, der die Wärme condenſirt, ſo

wird ſie dann ſehr leuchtend. Es verbrennt aber nach Döbereiner (Schw. n. J. 11 87) zu 2 Vol. mit 1 V. Sauerſtoffgas in einer ſtarken Glaskugel von 1—2 K. Z. Rauminhalt, die vollkommen trocken und wohl verſchloſſen iſt, mit blendendem Lichte und beim Druck von 2 Atmoſphären mit Blitzesleuchten, durch die Hemmung der repulſiven Kraft der Wärme. Die Entzündung des Waſſerſtoffgaſes erfolgt auch durch den electriſchen Funken, ſo wie durch Platinſchwamm ſehr leicht; ſie erfolgt aber nicht für ſich, d. h. nicht in der Temperatur der Atmoſphäre. In einem ringsum verſchloſſenen Gefäße eingeſperrt, kann es nicht entzündet werden; iſt es in einem engmündigen Gefäß enthalten, deſſen Mündung oben in die Luft ragt, ſo daß das Gas mit der atmoſph. Luft in Berührung ſteht, ſo brennt es angezündet mit einer ſtillen Flamme langſam ab, indem die Flamme im Gefäße hinabſteigt. Wird allmählig Waſſer in das Gefäß gegoſſen, ſo kann man die Flamme fortwährend an der Mündung erhalten. Das Produkt des Verbrennens des Waſſerſtoffgaſes iſt Waſſer (ſ. Waſſer auch Sauerſtoff). Da das Waſſerſtoffgas ſelbſt nicht brennbar iſt, ſo wird eine Lichtflamme ausgelöſcht, wenn man einen mit dieſer Gasart gefüllten Cylinder darüber ſtürzt. Vom Waſſer wird es nur in kleiner Quantität mittelſt Schüttelns und Zuſammendrückens des Waſſers aufgenommen; doch ſoll man durch beſondere Verfahrungsarten einen gleichen Antheil Waſſerſtoff, als das Waſſer enthält, mit demſelben verbinden können, wodurch das Waſſerſtoffſuboxyd gebildet würde. Das Waſſerſtoffgas findet keine Anwendung in der Medizin, wird aber zu verſchiedenen andern Zwecken benutzt. Wegen ſeiner geringen ſpezifiſchen Schwere dient es zur Füllung von Luftbällen; es wird ferner zu Zündmaſchinen, Schnellfeuerzeugen, in denen man es jetzt durch Platinſchwamm entzündet, benutzt. Da das Waſſerſtoffgas von glühenden nicht flammenden Körpern, nicht entzündet wird, auch die Flamme nicht durch feine Drathgewebe hindurchſchlägt, ſo gründete Davy auf dieſe Eigenſchaften ſeine Sicherheitslampe, indem er die Grubenlaterne des Bergmanns mit einem Drathgewebe umgeben hat.

Der Waſſerſtoff hat zum Sauerſtoff und Chlor die ſtärkſte Verwandtſchaft; dem Sauerſtoff iſt er in allen ſeinen Eigenſchaften entgegengeſetzt. Iſt Waſſerſtoffgas mit Sauerſtoffgas in dem zur Waſſerbildung und mit Chlorgas in dem zur Salzſäureerzeugung nöthigen Raumverhältniß gemengt, ſo verbrennt es mit dieſen Stoffen im Momente des Anzündens plötzlich und mit einem großen Knall. Dieſe Gemenge bilden die Knallluft, das Knallgas, welches auch aus 1 Th. Waſſerſtoffgas und 3 Th. atmoſphäriſcher Luft zuſammengeſetzt werden kann. Der Knall iſt größer, die Verbindung raſcher, je reiner die Gaſe ſind. Mit verſchiedenen andern Stoffen, z. B. Schwefel, Stickſtoff ꝛc. verbindet ſich der Waſſerſtoff nicht direct, ſondern nur durch Zerſetzung ſchon gebildeter Verbindungen. Mit einigen derſelben erzeugt er Säuren, Waſſerſtoffſäuren genannt, mit dem Stickſtoff dagegen eine Baſe (Ammoniak). Der aus 2 At. Stickſtoff und 4 At. Waſſerſtoff beſtehenden hypothetiſchen Verbindung (Amid) wird bei Nitrogenium Erwäh-

nung geſchehen. Der Verbindungen des Waſſerſtoffs mit dem Kohlenſtoff iſt ſchon oben S. 489—491 gedacht worden. Zu dieſen gehöret auch das Radical des S. 313 beſchriebenen Aldehyds, welches den Namen Aldehyden erhalten hat, aber noch nicht iſolirt dargeſtellt worden iſt. Es beſteht aus 4 At. Kohlenſtoff und 4 At. Waſſerſtoff. Eine andere gleichfalls noch nicht für ſich dargeſtellte Verbindung iſt das aus 2 At. Kohlenſtoff und 2 At. Waſſerſtoff zuſammengeſetzte Formyl (Naphtha muriatica). Einen neuen gasförmigen Kohlenwaſſerſtoff hat erſt vor Kurzem Ed. Davy (Pharm. C. B. 1836 S. 849) entdeckt, als er das beim Glühen eines Gemengs von calcinirtem Weinſtein mit Kohle erhaltene Kohlenſtoffkalium (ſ. Kali) mit Waſſer in Berührung brachte. Das ſich hier entbindende neue Kohlenwaſſerſtoffgas brennt ſehr leicht mit glänzender und offenbar noch intenſiver leuchtender Flamme als Ölgas; bei beſchränktem Luftzutritt iſt die Verbrennung von reichlichem Kohlenabſatz begleitet. In Berührung mit Chlorgas explodirt das Gas heftig mit rother Flamme und Kohlenabſatz, und zwar eben ſo gut im Dunkeln als am Lichte. Über Queckſilber kann es lange ohne Veränderung aufbewahrt werden; von Waſſer wird es allmählig abſorbirt. Friſch ausgekochtes Waſſer abſorbirt etwa ein dem ſeinigen gleiches Volumen und läßt das Gas bei Erwärmung unverändert wieder gehen. In gewiſſem Grade wird das Gas von Schwefelſäure abſorbirt, welche ſich dabei ſchwärzt. Mit Sauerſtoff detonirt das Gas leicht, namentlich wenn dieſer $\frac{5}{6}$ oder mehr des Gasgemenges ausmacht; die Produkte ſind nur Waſſer und Kohlenſäure. Zur vollſtändigen Verbrennung ſind $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerſtoff erforderlich. Das Gas beſteht aus 1 Vol. Kohlendampf und 1 Vol. Waſſerſtoffgas zu einem Vol. condenſirt, ſeine Dichtigkeit iſt daher um ſo viel geringer, als die des ölbildenden Gaſes, als das Gewicht eines dem ſeinigen gleichen Volumens Waſſerſtoffgas beträgt. Der Waſſerſtoff geht mit den übrigen einfachen Stoffen Verbindungen ein, die ſich indifferent verhalten. Man nennt die Verbindungen des Waſſerſtoffs mit andern Stoffen Hydrogenation und die entſtehenden Gemiſche Hydrogenate. — Roſe theilt die gasförmigen Verbindungen des Waſſerſtoffs mit andern einfachen Körpern in 4 Gruppen: 1.) die mit Fluor, Chlor, Brom und Jod, deren 1 Vol. beſteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Waſſerſtoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Dampf des andern Körpers, alſo ohne Verdichtung. Dieß ſind ſtarke Säuren, die ſich ohne Zerſetzung mit den oxydirten Baſen nicht verbinden, wohl aber mit Ammoniak, Phosphorwaſſerſtoffgas und einigen Chlormetallen; 2.) die mit Sauerſtoff, Schwefel, Selen und Tellur; 1 Volum dieſer enthält 1 Vol. Waſſerſtoff und $\frac{1}{2}$ Vol. des einfachen Körpers, wobei alſo eine Verdichtung von $1\frac{1}{2}$ zu 1 ſtatt findet. Sie verhalten ſich, wie ſchwache Säuren, und gegen ſtarke Säuren, wie Baſen; 3.) jene mit Stickſtoff, Phosphor und Arſen; 1 Vol. dieſer beſteht aus $1\frac{1}{2}$ Vol. Waſſerſtoff und $\frac{1}{2}$ Vol. des einfachen Körpers, iſt alſo verdichtet aus 2 Vol.; dieſe verhalten ſich nur baſiſch (was bei der Arſenverbindung nur erſt aus der Analogie geſchloſſen werden kann); 4.) Verbindungen mit Kohle; dieſe enthalten bei weitem mehr Waſſerſtoff, und in verdichteterm Zuſtande, und bilden wahrſcheinlich den baſiſchen Beſtandtheil der organiſchen Subſtanzen.

Nach der Meinung derjenigen Phyſiker, welche das Waſſer als einfachen Stoff, als ein Element, betrachten, iſt im Waſſer das Hydrogen eigentlich noch nicht vorhanden, ſondern entſteht erſt aus demſelben durch Wirkung der poſitiven Electricität oder durch gewiſſe chemiſche Proceſſe, bei denen das Waſſer, wie durch die Electricität, zerlegt wird. Waſſerſtoff iſt dieſer Lehre zufolge Waſſer mit minus Electricität verbunden. (Aqua S. 380).

Indigo. Indig.

Der Indig iſt ein unmittelbarer Beſtandtheil des Pflanzenreichs; er findet ſich in mehreren Pflanzen, vorzüglich in der Gattung Indigofera, dem Waid Isatis tinctoria u. a. m. und wird vorzüglich in Oſt- und Weſtindien, dann auch im Innern Afrika's im Großen aus den dort wachſenden Indigpflanzen bereitet. In Deutſchland bediente man ſich ſchon vor Einführung des Indigs des Waids zum Blaufärben, aus welchem ſich auch wirklicher Indig darſtellen läßt. Zur Indigbereitung werden die blühenden Indigpflanzen in ſteinernen oder hölzernen Trögen mit Waſſer übergoſſen und mit Gewichten beſchwert einige Stunden ſtehen gelaſſen. Es tritt bald Gährung ein, unter Entwicklung eines Gasgemengs (aus 4 Th. Kohlenſäuregas und 1 Th. Stickgas beſtehend), und ſo wie auf der Oberfläche blaue oder regenbogenfarbige Streifen entſtehen, läßt man das Waſſer ab in die untergeſtellten Schlagböttige und ſchlägt es mit einem quirlartigen Ruthenbündel anhaltend, aber mäßig, ſo lange, bis die Flüſſigkeit grünlichblau wird, und der Indig als ein blauer, körniger Satz ſich abzuſcheiden anfängt. Gewöhnlich wird etwas Kalkwaſſer zugeſetzt, welches die Abſcheidung des Indigs beſchleunigen ſoll; ſeine Wirkung erſtreckt ſich indeß eigentlich dahin, daß es eine in der Brühe befindliche organiſche Subſtanz mit niederſchlägt, die mit der Kalkerde eine ſchwer lösliche Verbindung eingeht, welche bei ihrer Coagulirung den neugebildeten Farbſtoff (Indig) aufnimmt. Ohne Zuſatz von Kalkwaſſer iſt der erhaltene Indig viel reiner und ſchöner, geht aber leicht durch das Seihtuch. Dieſe Verfahrungsweiſe iſt jetzt dahin abgeändert worden, daß man die Gährung ganz umgeht, dagegen die gereinigten Pflanzen mit heißem Waſſer auszieht, dieſes einige Zeit damit in Berührung ſtehen läßt und es dann in die Schlagböttige abläßt. Hat ſich der Indig abgeſchieden, ſo wird das über demſelben ſtehende Waſſer abgegoſſen, derſelbe einigemal abgewaſchen und zum Abtropfen auf Leinwand gebracht. Hierauf bringt man denſelben in viereckige hölzerne Kiſtchen, deren Boden mit Leinwand bedeckt iſt, und trocknet ihn vollends im Schatten aus. Der Indig, wie er im Handel vorkommt, iſt ein blauer Farbſtoff, der gleichſam ein metalliſches Anſehen hat, unauflöslich in Waſſer und Alkohol iſt, ſich aber in rauchender Vitriolſäure auflöſt und durch desorydirende Körper entfärbt wird. Der eigentliche blaue Farbeſtoff beträgt in ihm jedoch kaum die Hälfte, das übrige beſteht theils aus andern in den Indigpflanzen befindlichen, in den Indig übergegangenen Subſtanzen, theils in abſichtlichen Zuſätzen, um ſein Ge-

wicht zu vermehren. Die beſte Sorte Indig iſt diejenige, die eine ins Kupfrigblaue übergehende Farbe zeigt, leicht zerbrechlich iſt und durch Reiben mit dem Fingernagel einen Kupferglanz annimmt. Der Indig iſt in den Pflanzen in farbloſem Zuſtande als ungefärbter Indig, Indigſtoff, enthalten, der erſt bei ſeiner Ausſcheidung durch Aufnahme von Sauerſtoff aus der Luft in gefärbten Indig übergeht. Liebig hat den ungefärbten Indig, das Indigweiß, rein dargeſtellt. Man erhält ihn nach demſelben, wenn 1 Th. gereinigter Indig (ſ. unten) mit 2 Theilen Eiſenvitriol, 2½ Th. Kalkhydrat und 50—60 Th. Waſſer in einer verſchloſſenen Flaſche 24 Stunden unter öfterem Umſchütteln digerirt werden. Nachdem ſich der Niederſchlag abgeſetzt hat, wird die Flaſche mit luftfreiem Waſſer langſam bis zum Überlaufen angefüllt, ſo daß der oben aufſitzende blaue Ring abfließt, dann die helle Flüſſigkeit vom Bodenſatz mittelſt eines Hebers in ein Gefäß abgezogen, in welchem eine Miſchung von Salzſäure und ſchwefeligſaurem Ammoniak befindlich iſt; es entſteht jetzt bald ein dicker, weißer Niederſchlag, welcher mit Waſſer, das etwas ſchwefligſaures Ammoniak enthält, gewaſchen und in mit Waſſerſtoffgas gefüllten Flaſchen, in welche man beſtändig trocknes Waſſerſtoffgas leitet, bei 80° R. getrocknet wird. Der Indigſtoff (Döbereiners Iſatinſäure) erſcheint als ein ſchmutzig weißes geſchmack- und geruchloſes Pulver, zuweilen ſeidenglänzend auch in Form von Schuppen, das an trockner Luft ſeine Farbe nicht verändert, dagegen aber in feuchter Luft, ſo wie in lufthaltigem Waſſer mehr oder weniger ſchnell blau, kupferfarben wird. Dieſe Färbung geſchieht durch Oxydation deſſelben, indem es den Sauerſtoff aus der Luft aufnimmt. Der Indigſtoff iſt in Waſſer unlöslich; desgleichen auch in ſolchen wäſſerigen Säuren, die nicht zerſetzend auf ihn einwirken. Alkohol und Äther löſt ihn mit gelber Färbung auf, und beide Auflöſungen laſſen, an der Luft ſtehend, blauen Indig fallen. Er iſt ferner leicht in allen wäſſerigen, reinen und kohlenſauren Alkalien löslich, ohne ihre alkaliſche Reaktion aufzuheben; aus dieſen Löſungen ſcheidet ſich in Berührung mit dem atmoſphäriſchen Sauerſtoff ebenfalls blauer Indig aus. Hierauf gründet ſich auch die vorangegebene Darſtellung des Indigweißes. Das Eiſenoxydul, welches durch die Kalkerde ausgefällt wird, verwandelt ſich durch Aufnahme von Sauerſtoff aus dem Indig in Eiſenoxyd; der dadurch zu Indigweiß reduzirte Indig verbindet ſich als ſolches mit der Kalkerde zu einer in Waſſer auflöslichen Verbindung, aus welcher Salzſäure das Indigweiß ausfällt, während das zugeſetzte ſchwefligſaure Ammoniak den etwa vorhandenen freien Sauerſtoff bindet und dadurch den Übergang des entfärbten Indigs in gewöhnlichen Indig verhindert. Mit ſchweren Metalloxyden liefert das Indigweiß weiße oder graue unlösliche Verbindungen. Leicht desoxydable Metallſalze führen den farbloſen Indig ſchnell in blauen über; eben ſo färben ſich auch ſeine unlöslichen Verbindungen in Berührung mit der atmoſph. Luft. Daher erhält man aus den Indigpflanzen immer nur gefärbten Indig. Beim Ausfällen aus ſeiner alkaliſchen Auflöſung durch überſchüſſige Säure wird er ſogleich blau und dann durch die Säure weiter

zerſetzt. In Vitriolöl löſt er ſich augenblicklich mit dunkler Purpurfarbe, die bei Zuſatz von Waſſer in Blau übergeht. In luftleerem Raum erhitzt, zerſetzt ſich der weiße Indig; es entwickelt ſich etwas weniges Waſſer, dann ſublimirt etwas blauer Indig, und Kohle bleibt zurück. Um zu Indigblau zu werden, nehmen 100 Th. deſſelben 11,20 Sauerſtoff auf.

Den käuflichen Indig reinigte Bergmann durch Behandeln mit Waſſer, Säuren und Alkohol, worauf zuletzt nur 47 PC. übrig blieben. Berzelius (Jahresbericht 7. S. 256) ſchied aus dem Indig durch Behandlung mit einer verdünnten Säure, mit kauſtiſchem Alkali und mit Alkohol, mit Übergehung der ſalzartigen Verbindungen, 4 verſchiedene Stoffe, nehmlich a.) den Indigpflanzenleim, eine dem Gliadin und Fleiſchertract ähnliche, nicht klebrige Subſtanz; b.) das Indigbraun, eine dem Humus oder Quellabſatzſ. ähnliche Materie; c.) das Indigroth, eine harzig farbige, beim Erhitzen im luftleeren Raum flüchtige und in farbloſen Nadeln (desorydirtes Indigroth) ſublimirende Subſtanz, und d) das Indigblau, den eigentlichen Farbſtoff des Indigs, der zuletzt, nachdem jene Stoffe durch die genannten Auflöſungsmittel entfernt worden ſind, mit noch einigen unorganiſchen Einmengungen verbunden zurückbleibt. Im ganz reinen Zuſtande wird das Indigblau erhalten, wenn man das Indigweiß im feuchten Zuſtand ſo lange der Luft ausſetzt, bis es vollkommen blau geworden iſt, oder das noch unreine Indigblau mit Kalk oder Kali und Eiſenvitriol behandelt, es dann mit Säuren als Indigweiß fällt und der Luft ausſetzt. Daſſelbe kann auch durch Sublimation aus dem Indig erhalten werden, wenn man denſelben in 2 übereinander geſtürzten, etwas gewölbten Deckeln von Platintiegeln über der Alkoholflamme erhitzt. Das Indigblau erſcheint entweder als ein dunkelblaues ins Kupferrothe gehendes Pulver, oder es bildet eine leichte, loſe, zuſammenhängende, geruch- und geſchmackloſe Maſſe. Das ſublimirte ſtellt glänzende dunkelpurpurrothe Nadeln dar, oder gerade rhombiſche Säulen und nimmt erſt nach dem Pulvern eine dunkelblaue Farbe an. An der Luft raſch bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit heller Flamme und ſtarkem Rauche und hinterläßt eine ſchwierig einzuäſchernde Kohle. Bei raſchem Erhitzen in verſchloſſenen Gefäßen kommt es in unvollkommenen Fluß, ſich zum Theil unzerſetzt ſublimirend, zum Theil aber auch in Cyanammonium, kohlenſaures Ammoniak, ſtinkendes Brenzöl, Harz und moderartige Subſtanzen zerfallend, mit Hinterlaſſung einer ſehr voluminöſen, jedoch zuſammengebackenen Kohle. Mit Salpeter und chlorſaurem Kali verpufft es (eben ſo auch gewöhnlicher Indig) mit prächtigem weißpurpurroth und violett gefärbtem Feuer, das bei Schwefelzuſatz grün, bei Jodzuſatz dunkler violett wird. Es iſt in Waſſer und Äther unlöslich; erhitzter Alkohol nimmt es in geringer Menge mit ſchön blauer Farbe auf, läßt es aber beim Erkalten wieder fallen. Auch kochendes Terpentinöl und bis über 80° R. erhitzte fette Öle löſen es auf, aus welchen Löſungen es ebenfalls beim Erkalten wieder ausſcheidet. Alkaliſche Flüſſigkeiten, ſo wie verdünnte Säuren, haben keine auflöſende Kraft auf daſſelbe. Von rauchendem Vitriolöl wird es unter Wärmeentwicklung auf-

gelöſt; die Auflöſung wird, mit W. verdünnt, vortrefflich blau. Wäſſeriges Chlor färbt es braun; Salpeterſäure aber zerſtört es augenblicklich. Mit Queckſilber bildet es nach Döbereiner ein Amalgama von dem Glanz des Queckſilbers, das in der Hitze rothe Dämpfe entwickelt. Alle Subſtanzen, welche eine große Verwandtſchaft zum Sauerſtoff beſitzen, oxydiren ſich auf Koſten des Indigs, indem ſie dieſen in den ungefärbten Zuſtand zurückführen. Das reine Indigblau beſteht im kryſtalliſirten Zuſtande aus 15 At. Kohlenſtoff, 8 At. Waſſerſtoff, 2 At. Stickſtoff, 2 At. Sauerſtoff.

Das Verhalten des gewöhnlichen käuflichen Indigs ergibt ſich aus dem bis jetzt angeführten zur Genüge. Er wird hauptſächlich zum Blaufärben der Wolle, Baumwolle und leinenen Zeuge benutzt. Man behandelt ihn zu dieſem Zweck mit desoxydirenden Subſtanzen, um ihn zur Auflöſung in alkaliſchen Flüſſigkeiten geſchickt zu machen, worauf die Anfertigung der ſogenannten Indigküpen ſich gründet. In dieſen wird er mit Waſſer, Kalk und Eiſenvitriol, oder anſtatt des Kalks mit Pottaſche, und anſtatt des Eiſenvitriols mit Krapp, Kleie, Auripigment, Zinnchlorür ꝛc. in Berührung geſetzt, wo eine Auflöſung deſſelben erfolgt. Mit Zinnchlorür, welches überſchüſſige S. enthält, erhitzt, zerſetzt ſich der Indig unter Entwicklung eines ſehr ſtinkenden Gaſes. Die in eine ſolche Küpe getauchten Zeuge kommen mit einer grünen Farbe heraus, nehmen aber an der Luft bald eine ſchöne blaue Farbe an, indem ſich der auf dem Zeuge niedergeſchlagene Indig wieder vollkommen mit Sauerſtoff ſättigt. Eine andere Art, mit Indig blau zu färben, iſt das Färben mit einer Auflöſung des Indigs in Vitriolöl, welches man das Färben mit ſächſiſchem Blau oder chemiſchem Blau nennt. Die waſſerfreie Schwefelſäure löſt den Indig mit ſchön purpurrother Farbe auf, die durch Verdünnung mit Waſſer blau wird. Rauchendes Vitriolöl löſt das Indigpulver unter Erhitzung und Schäumen zu einer anfangs gelben, dann grünen und endlich dunkelblauen, in Waſſer löslichen Verbindung, Indigſolution, Indigtinktur auf. Sie iſt eine intenſiv blaue, über 100,000 Theile Waſſer noch merklich blau färbende, ſehr ſaure Flüſſigkeit. Am beſten iſt es, den zu dieſer Auflöſung beſtimmten Indig zu feinem Pulver zu zerreiben, durch Trocknen bei 40—50 R. alle Feuchtigkeit von ihm zu entfernen, und ihn dann nach und nach in kleinen Portionen in das Vitriolöl einzutragen. Das Erhitzen iſt deshalb möglichſt bei der Auflöſung zu vermeiden, weil nehmlich das Indigblau, wiewohl von ſich ſelbſt bei 80° R. durch die Schwefelſ. unzerſtörbar, doch leichter in Geſellſchaft mit Indigbraun und Indigroth zerſtört wird und dadurch Indiggrün bildet. Engliſche Schwefelſäure löſt nur dann den Indig, wiewohl ſchwierig, auf, wenn ſie bloß mit ihm geſchüttelt, nicht aber gerieben oder gerührt wird. Ein Zuſatz von rauchendem Vitriolöl zur engliſchen Schwefelſäure macht ſie zur Auflöſung des Indigs geſchickter. Dieſe Auflöſung enthält nach Berzelius (d. Jahresb. 7. S. 256) außer freier Schwefelſäure zwei Säuren, von denen er die eine (indigblaue Schwefelſäure) als eine Verbindung des Indigblaus mit Schwefelſäure, die andere (indigblaue Unterſchwefelſäure) als eine Verbindung des

Indigblaus mit Unterſchwefelſäure betrachtet, indem nehmlich hiebei ein Theil Schwefelſäure, wie gewöhnlich, wenn dieſe Säure auf andere Pflanzenſtoffe einwirkt, zerſetzt wird. Außer dieſen Säuren wird aber auch noch eine Vereinigung des auf ganz eigene Art modificirten Indigblaus mit Schwefelſäure gebildet, welche Berzelius Indigpurpur nennt. Aus der mit Waſſer verdünnten blauen Auflöſung kann man bekanntlich durch Wolle die Farbe ausziehen. Die Wolle vereinigt ſich dann mit den beiden gefärbten Säuren, gegen die ſie die Rolle einer Baſe ſpielt. Es kann alle freie Säure weggewaſchen, und die beiden blauen Säuren hernach vermittelſt kohlenſauren Ammoniaks aus der Wolle ausgezogen werden. Wird nachher dieſe Flüſſigkeit abgedampft bis zur Trockne, ſo hat man ein Gemenge von 2 Salzen, die durch Alkohol ſich trennen laſſen, indem dieſer unterſchwefelſaures Ammoniak in Verbindung mit dem Farbſtoff auflöſt, und das entſprechende blaue, ſchwefelſaure Salz zurückläßt. Beide Salze ſind unkryſtalliſirbar, erſcheinen nach dem Eintrocknen purpurfarben und werden mit tief blauer Farbe von Waſſer aufgelöſt. Werden ſie gefällt, das ſchwefelſaure Salz durch Bleizucker und das unterſchwefelſaure durch Bleieſſig, ſo können die ausgewaſchenen Niederſchläge durch Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt werden. Es bilden ſich dann gelbe, an der Luft blau werdende Auflöſungen, welche, gelinde abgedampft, trockne, purpurfarben braune, ſaure Maſſen hinterlaſſen, die an der Luft ſchwach feucht werden und erweichen und mit Salzbaſen eigene blaue, nicht kryſtalliſirende Salze geben. Die ſauren Maſſen ſind nun die iſolirt dargeſtellten beiden Säuren der Indigauflöſung. Joß (Schw. Journ. LIX. S. 284) hat einige ihrer Eigenſchaften näher ermittelt, dabei durch Verſuche mit Flanell gezeigt, daß die Indigblauſchwefelſäure unter gleichen Umſtänden eine nähere Verwandtſchaft zu den Zeugen beſitze, als die Indigblauunterſchwefelſäure, ſich daher auch beſſer zum Färben eigne. Dieſe blauen Säuren löſen z. B. Zink auf, ohne dabei völlig ihre Farbe zu verlieren, weil der Farbſtoff mehr Sauerſtoff enthält, als das Zink zu ſeiner Auflöſung in der Säure bedarf. Mit etwas Überſchuß an Zink wird die Flüſſigkeit bei Ausſchluß der Luft farblos, weil das Blau reduzirt wird. Dieſe Flüſſigkeit iſt bei Gasverſuchen das empfindlichſte Reagens auf Sauerſtoffgas in einem Gasgemenge. Auch von Schwefelwaſſerſtoffgas, ſchwefliger Säure ꝛc. wird das Blau in dieſen Säuren reduzirt. Eine ähnliche Verwandtſchaft, wie zur Wolle, haben dieſe blauen Säuren auch zur gut ausgebrannten Pflanzenkohle, aber noch mehr zur Blutlaugenkohle. Mit den Grundlagen bilden dieſe Säuren eigenthümliche Salze, in denen der Farbſtoff noch leichter, als in den Säuren, reduzirt wird und am allerleichteſten, wenn ein Überſchuß von Baſis hinzukommt. Das indigblauſchwefelſaure Kali kennen wir ſchon längſt unter dem Namen des blauen Carmin, ohne daß uns ſeine Zuſammenſetzung bekannt war. Er ſcheidet ſich ab, wenn man die Indigauflöſung mit kohlenſaurem Kali bis zur Neutraliſation verſetzt, als ein blaues Pulver, das noch feucht eine ſo tiefe dunkle Farbe beſitzt, daß ſie beinahe ſchwarz erſcheint. Getrocknet nimmt er einen lebhaften kupferfarbigen Schein an, iſt

aber beim Durchſehen blau. Der blaue Carmin iſt hygroskopiſch, unſchmelzbar, entbindet im Feuer keine Dämpfe und erfordert eine ſtarke Hitze zur Einäſcherung. Die Aſche enthält ſchwefelſaures Kali. Er löſt ſich nicht in Alkohol oder Äther, aber ſehr leicht in kochendem Waſſer. Von kaltem W. erfordert er 140 Theile, ſeine färbende Kraft iſt aber ſo groß, daß 1 Th. noch 500000 Waſſer deutlich bläut. Vitriolöl nimmt ihn leicht auf, Salzſ. dagegen nicht. In ſelbſt beträchtlich verdünnten Auflöſungen von Kaliſalzen iſt er unlöslich, daher auch der gefällte Carmin mit ſalzhaltigem Waſſer auszuwaſchen iſt. Seine geſättigte wäſſerige Auflöſung wird von Brunnenwaſſer gefällt. Die Indigtinktur wird auch zur Bereitung des Neublau verwendet, welches man erhält, indem man Stärke oder Kreide damit ſtark blau färbt und trocknet. Sie dient ferner als chlorometriſche Flüſſigkeit und zur Ausmittlung der Salpeterſäure. Die Indigſolution wird durch überſchüſſige Alkalien in verſchloſſenen Gefäßen anfangs grün (von gebildetem *Indiggrün*), dann gelb (von Indiggelb) gefärbt. Das Indiggrün und Indiggelb ſind demnach Zerſtörungsprodukte des Indigs. Cram nennt den in den Indigblauſäuren befindlichen blauen Farbſtoff Coerulin, den wir aber nicht im abgeſonderten Zuſtand kennen.

Eine andere Abänderung des Indigblaus iſt Berzelius Indigpurpur (Phönicin), welches ſich jedesmal bildet, wenn man unlösliches Indigblau mit engliſcher Schwefelſäure behandelt und nach ein paar Stunden mit dem 40fachen ihres Volumens Waſſer verdünnt; auch kann man Nordhäuſer Vitriolöl anwenden und 1 Th. gereinigten Indig mit 7—8 Th. mit demſelben in einem verſtopften Glaſe ſo lange ſchüttelnd behandeln, bis die Auflöſung eine bouteillengrüne Farbe angenommen hat. Man verdünnt dann das Gemeng mit deſt. Waſſer, bringt es auf ein Filtrum und wäſcht den Rückſtand aus. Da der Indigpurpur in dem verdünnten ſauren Waſſer faſt unlöslich iſt, ſo geht die Flüſſigkeit anfangs farblos durchs Filter. Sobald ſie aber gefärbt erſcheint, wird ſie beſonders aufgefangen und mit dem Auswaſchen fortgefahren, bis der in Indigpurpur umgeänderte Indig gänzlich durch's Filter gegangen iſt. Dieſes Waſchwaſſer enthält nun neben einer Portion nicht abgeſchiedener Indigblauſchwefelſäure eine Verbindung von Schwefelſäure mit Indigpurpur. Abgedunſtet läßt es einen blauen, *im reinen* Waſſer löslichen Rückſtand, welcher ſich im Äußern nicht von der Indigblauſchwefelſäure unterſcheidet und feſt und dunkelblau wird. Wenn man zu der Auflöſung deſſelben in Waſſer ein Salz hinzuſetzt, das ſich in ihr löſt, ſo wird die Flüſſigkeit trübe, und es ſetzt ſich ein flockiger purpurfarbener Stoff ab, welchen man auf ein Filtrum bringen und mit einer Löſung des zur Fällung angewandten Salzes waſchen kann. Dieſer purpurfarbene Niederſchlag iſt eine Verbindung von Schwefelſäure, Indigpurpur und der Baſis des zugeſetzten Salzes; er hat mit allen Baſen ein gleiches Anſehen, aber eine verſchiedene Löslichkeit in Waſſer. Der Indigpurpur ſcheint ein intermediärer Körper zu ſeyn, worein ſich das unlösliche Indigblau verwandelt, ehe es in lösliches Indigblau übergeht, und es verſchwindet meiſtens, wenn die Ein-

wirkung der Säure verlängert wird oder mit Hülfe von Wärme geſchieht. Er hat noch zum Theil die Eigenſchaft des Indigblaus, ſublimirbar zu ſeyn, beibehalten, die dem löslichen Blau (Coerulin) fehlt.

Bei der Zerſtörung des Indigs durch Salpeterſäure bildet ſich eine eigene Subſtanz, die ſchon längſt als Indigbitter bekannt iſt und ſich mit dem aus der Seide durch Salpeterſ. dargeſtellten Welther'ſchen Bitter und dem Aloebitter völlig gleich verhält. Liebig erkannte dieſe Subſtanz als eine eigenthümliche Säure, die von ihm Kohlenſtickſtoffſäure genannt wurde; ſie iſt beſonders dadurch merkwürdig, daß ſie keinen Waſſerſtoff enthält; ſie beſteht aus 15 At. Kohlenſtoff, 6 At. Stickſtoff und 15 At. Sauerſtoff. Sie iſt als ein Fiebermittel, das dem Chinin ähnlich wirke, empfohlen worden und kann nach Liebig dargeſtellt werden, indem man gröblich zerſtoßenen Indig nach und nach in kleinen Portionen in ungefähr 8—10mal ſo viel ſtarke Salpeterſäure einträgt. Der Indig wird mit heftigem Aufſchäumen zerſetzt; wenn ſich der Schaum zerſetzt hat, erhitzt man die Maſſe zum Kochen und gießt nachher noch ſo lange in kleinen Quantitäten concentrirte Salpeterſäure hinzu, als noch Entwicklung von Salpetergas entſteht. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſchießt die Säure in gelben glänzenden Nadeln an, und aus der Mutterlauge ſcheidet ſich auf Zuſatz von Waſſer noch mehr Säure als ein Niederſchlag aus, der, in kochendem W. aufgelöſt, nach dem Erkalten ebenfalls in Kryſtallen ſich ausſcheidet. Durch Neutraliſation mit Kali und Zerlegung des einigemal umkryſtalliſirten Salzes mittelſt Schwefelſäure erhält man die Kohlenſtickſtoffſäure rein und in ausgezeichnet ſchönen Kryſtallen. Sie beſitzt einen ſehr bittern herbſauren Geſchmack, röthet Lakmus, kommt bei gelinder Wärme in Fluß, ſich unzerſetzt ſublimirend, eben ſo auch an der Luft ſich beim gelinden Erhitzen unzerſetzt verflüchtigend, beim ſtärkeren raſchen Erhitzen aber mit gelber ſtark rußender Flamme verbrennend. Sie iſt ſchwer in kaltem, viel leichter in heißem Waſſer löslich und wird auch von Alkohol und Äther leicht aufgelöſt. Ihre concentrirte wäſſerige Löſung wird durch Salpeterſäure niedergeſchlagen. Wird ſie mit Braunſtein und Schwefelſäure deſtillirt, ſo entſtehen ſalpetrigſaure Dämpfe; durch Chlor, Jod, kochende Salzſäure wird ſie nicht, durch Königswaſſer kaum verändert. Bei gelindem Erwärmen der Säure mit Phosphor und Jodkalium tritt lebhafte Entzündung ein. Durch Behandlung mit Kalilauge geht ſie in eine Subſtanz über, die bei Zuſatz von Indig und Schwefelſäure des erſtern Farbe zerſtört. Unterwirft man die Säure einer ähnlichen Behandlung, wie ſie bei der kalten Indigküpe ſtatt findet, ſo entſteht eine neue Säure, die Herberger (Syſtematiſch-tabell. Überſicht der chem. Geb. org. Urſp. Tab. 36) mit dem Namen desoxydirte Indigbitterſäure zu bezeithnen vorſchlägt. Die Kohlenſtickſtoffſäure ſchlägt auch gleich dem Gerbſtoff den Thierleim nieder und färbt thieriſche Faſer dauerhaft gelb. Mit Baſen bildet ſie leicht kryſtalliſirbare, theils leicht, theils ſchwer lösliche gelbe Salze, die beim Erhitzen oder auch durch den Schlag oft heftig detoniren; das kohlenſtickſtoffſaure Bleioxyd kann ſtatt des Knallqueckſilbers zur Entzündung von Pulver durch Percuſſion ohne

Gefahr angewendet werden. Buff erhielt bei Behandlung des Indigs mit verdünnter Salpeterſäure noch eine andere Säure und ein Harz. Die Säure, Indigſäure genannt, wird auf eine ähnliche Weiſe, wie die Kohlenſtickſtoffſäure, gewonnen, nur daß man ſtatt der concentrirten Salpeterſäure verdünnte anwendet. Sie kryſtalliſirt in ſchneeweißen Nadeln, ſchmeckt ſchwachſäuerlich bitter, röthet ſchwach Lakmus, iſt ſchwer in kaltem, aber in jedem Verhältniſſe heißen Waſſers und Alkohols löslich, flüchtig in der Hitze und brennbar. Mit heißem Vitriolöl bildet ſie eine braune durch Waſſer in braunen Flocken fällbare Löſung. Chlorgas wirkt weder auf die trockne, noch auf die gelöſte Säure zerſetzend ein, eben ſo wenig Salzſäure oder verdünnte Vitriolſäure. Concentrirte Salpeterſäure verwandelt ſie mittelſt Erhitzen in Kohlenſtickſtoffſäure. Die indigſauren Salze ſind meiſtens gelb, die mit alkaliſcher Grundlage leicht auflöslich. Das Bleioxydſalz kann nur im aufgelöſten Zuſtande beſtehen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen *ſie ohne Detonation.* Die Indigſäure beſteht nach Buff aus 7,488 Stickſtoff, 49,577 Kohlenſtoff, 42,837 Sauerſtoff. Das gleichzeitig mit der Indigſ. gebildete Harz iſt mit Salpeterſäure zu einem ölartigen Liquidum, einer Art künſtlichem Gerbſtoff, verbindbar. Es ſtellt ein braunes Pulver dar, das weder in Waſſer noch Alkohol auflöslich iſt, ſich aber ſowohl mit kauſtiſchen, als kohlenſauren Alkalien verbindet, überhaupt mit Salzbaſen Verbindungen eingeht.

In der Pharmacie wird der Indig zum Färben einiger Öle benutzt, das reine Indigblau aber neuerdings als Arzneimittel angewendet, was auch ſchon in früheren Zeiten mit dem Indig ſelbſt der Fall war. Bei der trocknen Deſtillation gibt der Indig nach Unverdorben: 1.) ein farbloſes flüchtiges Öl, das ſich an der Luft in Ammoniak, Kryſtallin, rothe Materie, Schleimharzſäure, eine braune nur in Vitriolöl lösliche Subſtanz und in 2erlei Harze umwandelt; 2.) ein in Alkohol, Äther und Kalilauge lösliches Harz; 3.) eine ſchwarze in Alkohol und Äther unlösliche Materie; 4.) einen in Waſſer löslichen Extractivſtoff; 5.) Kryſtallin; 6.) eine der Butterſäure ähnliche Säure.

Jodum. Jod oder Jodine.

Das Jod wurde 1811 von Courtois in der Mutterlauge des Kleps oder Vareckſoda, welche durch Einäſcherung verſchiedener Tangarten erhalten und als eine geringe Sodaſorte im Handel gebracht wird, entdeckt. Es kommt niemals im freien Zuſtande vor, ſondern nur an Metalle gebunden, vorzüglich an Kalium oder Natrium, gewöhnlich in Begleitung von Chlormetallen. Vorzüglich findet es ſich in einigen kryptogamiſchen Seepflanzen, nehmlich in mehreren Spezies von Fucus und Ulva (aus denen eben der Klep gezogen wird), einiger Seeconferven und des Badſchwammes, in welchem letztern der Jodgehalt bei ſeiner Zerſetzung (dem Brennen) erſt recht deutlich hervortritt. So iſt auch die aus dem Blaſentang Fucus vesiculosus dargeſtellte Kohle, die früher unter dem Namen vegetabiliſcher Mohr (Aethiops

vegetabilis) als Arzneimittel angewendet wurde, ſehr ſtark jodhaltig. Im Meerwaſſer, in verſchiedenen Salzſoolen und Mineralwaſſern iſt Jod enthalten; Liebig fand es z. B. in der Soole zu Salzhauſen, Vogel in nicht unbedeutender Menge in der Heilquelle zu Heilbrunn in Bayern, und Berzelius hat Spuren davon in der Ferdinandsquelle des Marienbades nachgewieſen. Honderſon will es in jedem Quellwaſſer gefunden haben, welches Chlorcalcium und Kochſalz enthält; es iſt darin zu erkennen, wenn man 50 bis 60 Gallonen des Waſſers bis auf wenige Unzen verdampft und dann mit Reagentien prüft. Fuchs entdeckte Jod in dem bei Hall in Tyrol gebrochenen Steinſalz, und Charpentier in den Seeſalzgruben zu Ber. Chevalier fand es auch in den Sepien und vermuthet es auch als Beſtandtheil mehrerer blau gefärbter Mollusken; ja man will es ſogar in lebenden Thieren angetroffen haben, nehmlich in dem gelben Saft des Julus foetidissimus, der die Haut gelb färbt und der Stärkmehlauflöſung ſogleich eine blaue Farbe ertheilt. Endlich iſt das Jod auch im Mineralreiche nachgewieſen worden; ſo von Vauquelin in den kadmiumhaltigen Zinkerzen Schleſiens und in einem mexikaniſchen Silbererze, dann auch von Brandes im vulkaniſchen Salmiak der Inſel Lancerotte und von Buſtamente in den Bleierzen von Catorce.

Das Jod wird aus der oben erwähnten Klep oder Vareckſode dargeſtellt. Dieſelbe wird mit Waſſer ausgelaugt, und durch Verdampfung und Kryſtalliſation der Lauge werden alle darin befindlichen kryſtalliſirbaren Salze möglichſt ausgeſchieden. Die dabei übrigbleibende Mutterlauge, welche Jodnatrium, Chlornatrium, Schwefelnatrium und noch andere Salze mehr enthält, vermiſcht man hierauf mit Vitriolöl im Überſchuß und bringt die Miſchung in einer Retorte oder beſſer noch in einem Kolben mit tubulirtem Helm und angelegter Vorlage zum Kochen, wobei ſich aus jenen Salzen Kohlenſäuregas, Salzſäuregas, Schwefelwaſſerſtoffgas und Jodwaſſerſtoffſäure entwickeln; die letztere aber tritt ſogleich mit der im Überſchuß vorhandenen Schwefelſäure in Wechſelwirkung, und indem ſich ihr Waſſerſtoff mit einem Theil Sauerſtoff der letztern zu Waſſer verbindet, wird das Jod in Freiheit geſetzt, welches als ein ſchön violettes Gas den Apparat anfüllt und ſich an den kälteren Theilen deſſelben zu ſtahlgrauen, metalliſch glänzenden Kryſtallen verdichtet. Wenn ſich die Menge derſelben nicht weiter vermehrt, wird die Arbeit beendigt, das Jod herausgenommen, zwiſchen Fließpapier gepreßt, um es vom Waſſer zu befreien, und dann durch nochmalige Sublimation in einem kleinen Gefäße gereinigt. Es iſt zweckmäßig, die Mutterlauge vorher, ehe man ſie mit Schwefelſäure in die Retorte bringt, einige Zeit der Luft auszuſetzen, damit das in ihr enthaltene Schwefelnatrium oxydirt werde, oder ſie nach Verſetzung mit etwas Schwefelſäure eine Weile in einem offenen Gefäße zu kochen, wobei Schwefelwaſſerſtoffgas und Salzſäuregas weggehen. Die Entſtehung der Jodwaſſerſtoffſäure aus dem Jodnatrium mittelſt Schwefelſäure beruht darauf, daß vermöge der ſtarken Verwandtſchaft letzterer zum Natrum Waſſer zerſetzt wird, deſſen Sauerſtoff das Na-

trummetall in Natrum, das ſich mit der Schwefelſ. zu Glauberſalz verbindet, ſein Waſſerſtoff aber das Jod in Jodwaſſerſtoffſäure verwandelt. Man kann auch der Mutterlauge bei der Deſtillation feingepulverten Braunſtein mit zuſetzen, wo dann die Zerſetzung der Jodwaſſerſtoffſäure durch den Sauerſtoff des Braunſteinoxyds erfolgt. Eine einfachere Methode, das Jod darzuſtellen, hat Soubeiran (Journ. d. Ph. T. XIII. S. 421) angegeben und Berzelius verbeſſert, die darin beſteht, daß man ein Gemenge von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Theil Eiſenvitriol in Waſſer auflöſt und dieſe Löſung der Mutterlauge ſo lange zuſetzt, als noch ein Niederſchlag entſteht. Dieſer Niederſchlag, welcher Jodkupfer iſt, wird ſorgfältig getrocknet, mit ſeinem gleichen Gewicht trocknen Braunſtein gemengt und bei ſtarkem Feuer aus einer Retorte deſtillirt. Es geht zuerſt Waſſer über, und dann folgt bei verſtärkter Hitze Jod, welches ſich in der Vorlage verdichtet. Der Kupfervitriol gibt die Hälfte ſeines Sauerſtoffs und ſeiner Säure an den Eiſenvitriol ab, dieſen in ſchwefelſaures Eiſenoxyd, ſich ſelbſt aber in ſchwefelſaures Kupferoxydul verwandelnd, welches letztere nun ſeinen Sauerſtoff und Säure an das Natrum des Jodnatriums überträgt, während das dadurch in Freiheit geſetzte metalliſche Kupfer ſich mit dem Jod zu Jodkupfer vereinigt, das als unlöslich zu Boden fällt. Bei der Deſtillation des Jodkupfers mit Braunſtein verbindet ſich ein Theil des Sauerſtoffs von dieſem mit dem Kupfer und macht das Jod frei, während Kupferoxyd und Manganoxyd zurückbleiben.

Das Jod erſcheint als ein feſter metalliſch glänzender ſchwarzgrauer Körper, nicht unähnlich dem Reißblei oder Eiſenglimmer, oder den Blättchen des ſublimirten Arſenikkönigs. Es kryſtalliſirt ſehr gerne, ſowohl auf trocknem, als auf naſſem Wege; gewöhnlich iſt es in Blättchen kryſtalliſirt, zuweilen auch in großen rhomboidalen Tafeln von 4,948 ſp. G. Es iſt ſehr weich und zerreiblich, verdampft ſchon ziemlich bedeutend an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter einem dem des Chlor ſehr ähnlichen widrigen Geruch, welcher aber doch ſo viel Eigenes hat, daß beide auch an dem Geruch zu unterſcheiden ſind. Der Geſchmack deſſelben iſt ſcharf, lange auf der Zunge anhaltend; auch wirkt es giftig. Bei + 100 ſchmilzt es, kommt dann ins Sieden, ſich bei + 140—144 R. in ſehr ſchönen violetten Dämpfen verflüchtigend, welche unter allen bis jetzt bekannten luftförmigen Körpern die ſchwerſten ſind, indem ihr ſpec. G. 8,716 beträgt; an kalten Körpern verdichten ſich ſolche zu glänzenden Kryſtallen. In Waſſer iſt das Jod ſehr wenig auflöslich; es braucht davon 700 Theile bei gewöhnlicher Temperatur, enthält aber das Waſſer Salmiak oder Ammoniacum nitricum, ſo löſt es viel mehr davon auf. Aus dieſer Auflöſung wird nach Laſſaigne (Jour. d. Chim. méd. LX. 655) das Jod durch Blutlaugenkohle ausgeſchieden. Die wäſſerige Auflöſung des Jods iſt braungelb, im Sonnenlichte ſich entfärbend, indem durch Zerſetzung des Waſſers Jodwaſſerſtoffſäure und Jodſäure entſtehen. In Alkohol und Äther iſt es leicht löslich; 10 Theile des erſtern nehmen 1 Jod auf; die Jodtinktur wird aus 1 Unze Alkohol von 82 PC. und

48 Gran Jod bereitet; ſie iſt eine dunkelrothe Flüſſigkeit, die ebenfalls im Lichte eine der wäſſerigen Jodlöſung ähnliche Veränderung erfährt. Das Jod verhält ſich im Ganzen dem Chlor gleich, hat aber viel ſchwächere Verwandtſchaften, als dieſes. Nach den Verſuchen von Connel (Annal. d. Pharm. S. 313. B. III.) und Brandes bleicht eine Löſung von Jod in Waſſer unächte Pflanzenfarben, wenn deren Quantität ſehr geringe iſt, und die Einwirkung hinreichend lange fortgeſetzt wird. Mit mehreren organiſchen Körpern geht es ſehr ausgezeichnete Verbindungen ein, wie z. B. mit Amylum. Es färbt die Haut braun, welche Farbe jedoch durch Verdunſten des Jods bald wieder verſchwindet; Papier, Holz, Leinwand färbt es aber dauerhaft gelb, ſie ſpröde machend. Viele ätheriſche Öle, beſonders Terpentinöl, ſind ſehr kräftige Löſungsmittel für das Jod, mit andern entſteht eine Art Verpuffung unter Entwicklung violetter Joddämpfe. Die ſchon oben bei Amylum S. 332 erwähnte Jodſtärke iſt nach Fritſche eine chemiſche Verbindung von Jod und Amylum. Langlois (Journ. d. Pharmac. 1834. Janv. S. 52 Oct. S. 576) erklärt dagegen die Jodſtärke nur für ein Gemenge, das ſich nur durch ſeine Farbe beſonders charakteriſire, indem alle Reactionen dieſes Körpers auf andere keine andern ſind, als welche Jod und Amylum auch für ſich zeigen. So iſt auch die Jodſtärke in kaltem Waſſer völlig unlöslich; die blaue Flüſſigkeit, die ſie damit erzeugt, zeigt unter dem Mikroskop deutlich die in der farbloſen Flüſſigkeit ſchwimmenden blauen Körnchen. Durch mehrfaches Papier filtrirt, geht die Flüſſigkeit farblos oder, wenn ein Übermaß von Jod da iſt, leicht ambrafarbig durch. Die Entfärbung der Jodſtärkelöſung durch Hitze erklärt Langlois dadurch, daß das Waſſer mittelſt ſeiner Beſtandtheile das Jod in Jodſäure und Jodwaſſerſtoffſäure zerlegt; die Wiederherſtellung der Farbe, die unter gewiſſen Umſtänden beim Erkalten in dem Gemenge erfolgt, hängt dann davon ab, daß beide Säuren auf einander reagiren, ſich zerſetzen und Jod abſcheiden. Concentrirte oder verdünnte Säuren ſtellen die blaue Farbe bloß dadurch wieder her, daß ſie ſich des zur gleichzeitigen Exiſtenz beider Säuren erforderlichen Waſſers bemächtigen, ſo daß dann beide auf einander reagiren können. Die Pflanzenſäuren verbinden ſich in der Kälte nicht mit dem Jod; reibt man eine Pflanzenſäure mit Jod zuſammen und übergießt das Gemenge mit kochendem Waſſer, ſo ſteigen Dämpfe des Jods in die Höhe, und die Säure wird aufgelöſt. Erhitzt man aber das Gemenge bis zu dem Punkt, daß die Säure zerſetzt wird, ſo bildet ſich ſehr viel Jodwaſſerſtoffſäure.

Mit den chemiſch einfachen Stoffen verbindet ſich das Jod auf ganz analoge Weiſe, wie das Chlor und Brom; die Jodverbindungen ſind auch in ihren Eigenſchaften jenen des Chlors und Broms höchſt ähnlich. Von denjenigen Verbindungen, welche entweder ſchon jetzt als Arzneimittel angewendet werden, oder ſonſt in pharmaceutiſcher Hinſicht einer nähern Beachtung werth ſind, wird gleich nachher ausführlicher die Rede ſeyn. Mit dem Sauerſtoff verbindet ſich das Jod in 2 Verhältniſſen, nehmlich zu jodiger Säure und zur Jodſäure und mit dem Waſſerſtoff zur Jodwaſſerſtoffſäure.

Jod und Stickſtoff vereinigen ſich zu Jodſtickſtoff, beim Digeriren von Jod mit Salmiakgeiſt, beim Vermiſchen der Jodtinktur mit demſelben, ſo wie beim Auflöſen von Jod in Königswaſſer und Fällung der Flüſſigkeit mit überſchüſſigem Ammoniak, wo das Ammoniak ſeinen Waſſerſtoff an das Chlor des Chlorjods und ſeinen Stickſtoff an das Jod abgibt. Der Jodſtickſtoff iſt ein ſchwarzes, höchſt exploſives und daher ſehr gefährliches Pulver, welches in verdünnter Salzſäure ſich auflöſt und durch Ätzkali wieder unverändert ausgefällt wird. Mit Kohlenſtoff geht das Jod in 2 Verhältniſſen eine Verbindung ein, wovon die eine tropfbarflüſſig, die andere feſt erſcheint. Wird ein Gemenge von Jod mit Cyanqueckſilber oder beſſer Cyanſilber gelinde erwärmt, ſo erhält man nach Wöhler das Jodcyan, eine ſehr giftige Verbindung. Auf Phosphor äußert das Jod eine ſehr lebhafte Einwirkung; beide Stoffe verbinden ſich bei gewöhnlicher Temperatur mit lebhafter Licht- und Wärme-Entwicklung. Übergießt man in einem Probirgläschen 10 oder 20 Gran Jod mit eben ſo viel abſolutem Alkohol und wirft dann 5—10 Gran Phosphor hinzu, ſo erfolgt plötzlich eine große Temperaturerhöhung, die Maſſe wirft dann ſchäumend weiße Dämpfe von Jodwaſſerſtoffſ. Alkohol, violette Joddämpfe und Phosphorwaſſerſtoffgas aus, welches letztere ſich zwiſchen beiden Dampfſchichten flammend entzündet, wobei die ganze Erſcheinung einen ſehr ſchönen Anblick gewährt. Mit Schwefel vereinigt ſich das Jod, mit Hülfe einer geringen Wärme, zu einer ſtrahlig glänzenden, dem Schwefelantimon im Äußern ähnelnden Maſſe. Die Verwandtſchaft zwiſchen dieſen beiden Stoffen iſt jedoch nicht ſehr innig; ſchon eine Temperatur, welche nur wenig höher, als die iſt, bei der das Product entſtand, ſcheidet das Jod wieder aus; auch wird ihm durch Alkohol das Jod entzogen. Von dem Schwefelkohlenſtoff wird das Jod zu einer dunkelrothen Flüſſigkeit aufgelöſt; 0,001 Jod färbt den Schwefelalkohol blauroth, und 0,002 Jod noch roſenroth. Das Chlor verbindet ſich mit dem Jod unmittelbar zu einer feſten, gelben, mit Chlor geſättigten, und zu einer braunen, flüſſigen, überſchüſſiges Jod enthaltenden Verbindung. Mit dem Brom verbindet es ſich ebenfalls in 2 Verhältniſſen zu feſtem Jodbromür und zu einer flüſſigen dunkelbraunen Subſtanz, welche letztere Brom im Überſchuß enthält. Mit den Metallen bildet das Jod die Jodmetalle, welche zum Theil durch unmittelbare Vereinigung bei gewöhnlicher Temperatur und bisweilen ſelbſt, wie bei Kalium und Natrium, mit Wärme und Lichtentwicklung gebildet werden, ferner auch entſtehen, wenn diejenigen Metalle, die in der Affinität zum Jod den Waſſerſtoff übertreffen, mit Jodwaſſerſtoffſäure zuſammengebracht werden und ſich endlich auch dann bilden, wenn Metalloxyde mit tropfbarflüſſiger Jodwaſſerſtoffſäure in Berührung kommen, wo ſich theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erwärmen der Waſſerſtoff der Säure mit dem Sauerſtoff des Oxyds zu Waſſer verbindet und das reduzirte Metall mit dem Jod in Verbindung tritt. Alle Jodmetalle ſind ohne metalliſches Anſehen, zum Theil ſehr ſchön gefärbt. Der Sauerſtoff zerſetzt in der Glühhitze viele Jodmetalle, unter Bildung von Oxyd und Ausſcheidung von Jod. Chlor zerſetzt ſie in der Glühhitze in

Clormetalle und in Jod oder in Chlorjod. Salzſaures Gas zerſetzt ſie in der Glühhitze unter Abſcheidung von jodwaſſerſtoffſaurem Gas und Bildung von Chlormetall. Concentrirte Schwefel- und Salpeterſäure zerſetzen alle Jodmetalle, in Jod und in ſchwefelſ. oder ſalpeterſ. Metalloxyd. Die Jodmetalle und die Jodwaſſerſtoffſäure werden in ihren kleinſten Spuren, wenn ſie ſich in einer Flüſſigkeit befinden, nach Thomſon dadurch entdeckt, wenn man gasförmiges Chlor auf die Oberfläche der Auflöſung leitet, wo ſich das Jod als braunes Häutchen ausſcheidet, deſſen Farbe ſich allmählig durch die Flüſſigkeit ausbreitet und durch ſehr verdünnte kalte Stärkmehllöſung (die man auch vorher zuſetzen kann) ſofort in Blau übergeht.

Das im Handel vorkommende Jod iſt nicht nur ſtets feucht, ſondern auch ſehr oft abſichtlich mit andern Stoffen, als Graphit, Schwefelantimon, Glanzkohle ꝛc. verſetzt, die im gepulverten Zuſtande dem Jod ſehr ähnlich ſind. Beim Auflöſen in Alkohol bleiben dergleichen Beimengungen ungelöſt zurück, deren Natur dann leicht ausgemittelt werden kann.

Jod und Sauerſtoff verbinden ſich nicht unmittelbar mit einander, daher es auch weder in Sauerſtoffgas, noch in der atmoſphäriſchen Luft verbrennt. Es entſteht aber Jodſäure beim Zuſammentreffen von Jod mit Alkalien und Waſſer, mit Queckſilberoxyd und Waſſer oder von Chlorjod mit Waſſer, mit Alkohol, mit wäſſerigen Alkalien und durch Oxygenation des Jods mittelſt reiner concentrirter Salpeterſäure, welche vorher von aller ſalpetrigen Säure durch Kochen möglichſt befreit worden iſt, in der Hitze. Liebig (Geigers Magazin XXXIV. S. 30) und Duflos (Schw. Journ. LXII. S. 496) haben zweckmäßige Vorſchriften zur Darſtellung der Jodſäure gegeben. Erſterer leitet Chlorgas durch in Waſſer zertheiltes Jod, bis dieſes ganz in Jodſäure verwandelt worden iſt. Die Flüſſigkeit, welche aus Salzſäure und Jodſäure beſteht, welche beide Säuren durch Zerſetzung des Waſſers aus Chlor und Jod gebildet worden ſind, wird mit kohlenſ. Natrum geſättigt, und aus der neutralen Flüſſigkeit mittelſt Chlorbariums durch doppelte Verwandtſchaft jodſaurer Baryt ausgefällt. Dieſer wird dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelſäure zerſetzt, die Flüſſigkeit von dem entſtandenen Schwerſpath abfiltrirt und bis zur ſchwachen Syrupsconſiſtenz verdunſtet, wo beim fernern, freiwilligen Verdunſten derſelben ſich nach einigen Tagen die Jodſäure in Kryſtallen ausſcheidet. Duflos verwandelt das Jod durch Erhitzen mit Salpeterſäure in Säure, die ſich dann durch Auflöſen in Waſſer und Kryſtalliſiren rein darſtellen läßt. Die Jodſäure bildet weiße, regelmäßige Kryſtalle, ſchmeckt ſcharf, ſauer und zuſammenziehend, bleibt an der Luft unverändert, ſchmilzt in der Hitze, geräth ſodann ins Kochen und zerfällt in Jod und Sauerſtoffgas. In Waſſer iſt ſie leicht, in Alkohol ſchwer löslich; ihre Löſung hat einen ſchwachen Jodgeruch, röthet anfangs Lakmus, es nachher bleichend, welche Wirkung ſie auch auf die meiſten Pflanzenfarben ausübt. Auf Gold und Silber hat ſie keine Wirkung, die andern Metalle verwandelt ſie in Oxyde. Mit Eiſenfeile bringt ſie weder im concentrirten,

noch im verdünnten Zuſtande Aufbrauſen hervor, aber beim Kochen der Flüſſigkeit ſchlägt ſich ein weißes Pulver nieder. Wird die trockne Jodſäure mit Kohle, Schwefel, Harz, Zucker und anderen leicht oxydirbaren Körpern gemengt und erhitzt, ſo erfolgt eine Detonation. Sie bildet mit andern Säuren gerne Doppelſäuren, die kryſtalliſiren, namentlich mit concentr. Schwefelſäure, Salpeterſäure, Phosphorſäure u. a. m. Die jodſauren Salze ſind meiſtens ſchwer oder gar nicht löslich in Waſſer, ganz unlöslich in Alkohol, zum Theil ſauer, werden in der Hitze zerlegt, verwandeln ſich unter Sauerſtoffgasentbindung in Jodmetalle, entwickeln jedoch auch häufig Joddampf und verpuffen mit brennbaren Körpern unter Jodentbindung. Sie werden durch ſalpetrige Säure, ſchweflige S., Hydrothionſäure, Jodwaſſerſtoffſäure, Bromwaſſerſtoffſäure und Salzſäure unter Abſcheidung von Jod zerſetzt, und Schwefelſäure ſcheidet mit Hülfe der Wärme ebenfalls aus ihnen Jod aus. Die organiſchen Salzbaſen ſcheidet ſie aus ihren Löſungen aus; auch iſt ſie ein ſehr empfindliches Reagens auf Morphium, mit dem ſie ſich unter Entwicklung von Jod rothbraun färbt. Das Jod verbindet ſich in mehreren Verhältniſſen mit dem Sauerſtoff. Eine niedrigere Oxydationsſtufe, als die Jodſäure, iſt das von Sementini entdeckte Joboxyd und die jodige Säure; beide ſind jedoch noch nicht genauer unterſucht worden. Eine Überjodſäure, die der Überchlorſäure proportional zuſammengeſetzt iſt, hat Magnus und Ammermüller (Poggend. Ann. XXVIII. 514) entdeckt. Weder die Jodſäure, noch ein jodſaures Salz iſt als Arzneimittel aufgenommen worden.

Zu dem Waſſerſtoff hat das Jod große Anziehung, daher es die meiſten Waſſerſtoffgasverbindungen zerſetzt und ſich in eine eigne ſtarke Waſſerſtoffſäure die Jodwaſſerſtoffſäure verwandelt. Auch wird dieſelbe gebildet, wenn Jod und eine Materie, welche eine ſtarke Affinität zum Sauerſtoff hat, wie z. B. Phosphor, gemeinſchaftlich auf das Waſſer einwirken. Zu dem Chlor und Brom iſt jedoch die Verwandtſchaft des Waſſerſtoffs gröſſer, als zum Jod, zum Schwefel aber geringer, daher Jodwaſſerſtoffſäure entſteht, wenn Jod mit Hydrothionſäure in Berührung kommt. Durch Deſtillation eines Gemiſches von Jodnatrium und Schwefelſ. kann ſie aber nicht dargeſtellt werden, weil die Schwefelſ. zerſetzend auf ſie einwirkt und Jod ausſcheidet (ſ. oben Darſtellung des Jods).

Die Jodwaſſerſtoffſäure, Hydriodſäure (Acidum hydriodicum) iſt im reinen Zuſtande gasförmig und wird als Gas erhalten, wenn man zu Jodphosphor (aus 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor durchs Zuſammenſchmelzen bereitet) ſo viel Waſſer hinzuſetzt, als zur Zerlegung der Verbindung erforderlich iſt; es bildet ſich dann phosphorige Säure, und Jodwaſſerſtoffgas entweicht. In einem kleinen Kolben, in den man, damit das Waſſer nur langſam mit dem Jodphosphor in Berührung kommt, ſtark angefeuchtete Glasſtückchen hineinlegt, kann man nach Mitſcherlich dieſe Zerſetzung am beſten vornehmen. Döbereiner empfiehlt hiezu eine an einem Ende zugeſchmol-

zene, etwa 6 Zoll lange und ½ bis ¾ Zoll weite Glasröhre, in welche man zuerſt etwa 9 oder 18 Gran Jod bringt, auf dieſes eine Lage mit 1 oder 2 Gran Waſſer genäßtes Glaspulver legt, dann 1 oder 2 Gran in dünne Scheiben zerſchnittenen Phosphor hinzufügt und über dieſen wieder eine Lage naſſes Glaspulver deckt; dann laſſe man wieder folgen: Jod, naſſes Glaspulver, und ſo fort, bis die Röhre beinahe voll iſt. Hierauf wird in die Öffnung derſelben ein gut ſchließender Korkſtöpſel eingepaßt, welcher in der Mitte durchbohrt iſt und eine gebogene, etwa 2 Linien weite Glasröhre enthält und nun durch die Flamme einer Spirituslampe die Röhre erhitzt. Das ſich entwickelnde Gas leitet man durch die Röhre in ein trocknes Glas, da es weder über Queckſilber, welches ſich mit dem Jod verbindet, noch über Waſſer, wovon es abſorbirt wird, aufgefangen werden kann. — Das Jodwaſſerſtoffgas iſt dem Salzſäuregas ſehr ähnlich; es iſt farblos, von erſtickend ſaurem Geruch, röthet Lakmus und raucht an der Luft. Es wird, für ſich allein durch ein glühendes Rohr geleitet, theilweiſe in Jod und Waſſerſtoff, mit Sauerſtoffgas gemengt aber vollſtändig in Waſſer und Jod verwandelt. Chlor und Brom ſcheiden bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus, indem ſie mit dem Waſſerſtoff Salzſäure und Bromwaſſerſtoffſäure bilden. Salpeterſäure, Schwefelſäure, Chlorſäure, Jodſäure und Eiſenoxydſalze zerlegen es, indem ſie an den Waſſerſtoff der Jodwaſſerſtoffſ. Sauerſtoff abgeben. Metalle werden in dieſem Gas zu Jodmetallen, und ein Maaß Jodwaſſerſtoffgas hinterläßt dabei ein halbes Maaß Waſſerſtoffgas. Metalloxyde bilden damit Jodmetalle und Waſſer, bei mehreren erfolgt dieß, ſelbſt wenn ſie an eine Säure gebunden ſind. Das Jodwaſſerſtoffgas verbindet ſich bei der gewöhnlichen Temperatur unmittelbar mit dem Phosphorwaſſerſtoff zu einer weißen, kryſtalliſirbaren, ſublimirbaren, in Gasform brennbaren, ſalzartigen Maſſe, aus welcher Waſſer, Alkohol, wäſſerige Auflöſungen und die Alkalien das Phosphorwaſſerſtoffgas austreiben. Das Jodwaſſerſtoffgas beſteht aus einem halben Maaß Jodgas und einem halben Maaß Waſſerſtoffgas oder dem Gewichte nach in 100 Theilen aus 98,22 Jod und 1,78 Waſſerſtoff; das ſpec. Gew. deſſelben iſt 4,3849. Dieſes auffallende Gewichtsverhältniß rührt davon her, daß das Jodgas die ſchwerſte, und das Waſſerſtoffgas die leichteſte von allen Gasarten iſt.

Mit dem Waſſer verbindet ſich das Jodwaſſerſtoffgas begierig und in großer Menge, wird auch dabei ſo feſt gebunden, daß die geſättigte flüſſige Säure ein ſpec. Gew. von 1,70 erhält. Man erhält die wäſſerige Jodwaſſerſtoffſäure am beſten, wenn man in eine hohe Glasflaſche von 3—4 Pfund Capacität 1 Unze fein zerriebenes Jod bringt, dieſes mit 6—12 Unzen deſtillirtem Waſſer übergießt und in das flüſſige Gemenge unter beſtändigem Umſchütteln deſſelben ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas, aus Schwefeleiſen (ſ. Acid. hydrothion.) entwickelt, einſtrömen läßt, bis ſowohl die Flüſſigkeit, als auch der ſich dabei abſcheidende Schwefel völlig farblos erſcheinen. Das Schwefelwaſſerſtoffgas gibt dabei ſeinen Waſſerſtoff an das Jod ab, dieſes in Jodwaſſerſtoffſäure verwandelnd, und der Schwefel ſcheidet ſich in fein zertheil-

tem Zuſtande aus. Letzterer häuft ſich in Klumpen an und ſchließt dabei ſo viel unverändertes Jod ein, daß er ſchwarzbraun erſcheint, durch das Schütteln aber wird das eingeſchloſſene Jod wieder mit der Flüſſigkeit in Berührung gebracht, ſo daß alles Jod ſich nach und nach in Säure verwandelt. Die Flüſſigkeit, welche eine Auflöſung der Jodwaſſerſtoffſäure in Waſſer iſt, muß nun möglichſt ſchnell filtrirt und durch Erhitzen in einer Retorte bis zu dem ſpecifiſchen Gewicht von 1,70 concentrirt werden. So weit verſtärkt, ſiedet ſie erſt bei 120°, wobei ſie unzerſetzt überdeſtillirt. Fängt daher das Übergehende an, ſtark ſauer zu reagiren, ſo hat die rückſtändige Säure in der Retorte den angegebenen Concentrationspunkt erreicht. Eine andere Bereitungsmethode der wäſſerigen Jodwaſſerſtoffſäure hat Joß (Journ. für pract. Ch. 1. 133) bekannt gemacht: 60 Theile Bleifeilſpähne und 40 Th. Jodpulver werden in einer Flaſche mit Waſſer übergoſſen und ſo lange zuſammengeſchüttelt, bis aller Geruch nach Jod verſchwunden iſt; alsdann wird das gebildete Jodblei durch Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt, dieſes Verfahren gewährt den Vortheil, daß kein Jod ſich mit dem Schwefel verbindet, deſſen Abſcheidung unter Wiedervereinigung mit der Flüſſigkeit bei dem erſtern Verfahren immer mit Schwierigkeit verbunden iſt. Auch Serullas (Journ. d. chim. méd. 1832. Janv. 6.) beſchreibt ein Verfahren, concentrirte Jodwaſſerſtoffſ. ſchnell zu bereiten. Die wäſſerige geſättigte Jodwaſſerſtoffſäure iſt farblos, ſtößt an der Luft Dämpfe aus, ſchmeckt ſtechend, zuſammenziehend und ſauer und wirkt als Gift. Der Luft längere Zeit ausgeſetzt, wird ſie allmählig gelb, braun und endlich ganz dunkelbraun, indem die eine Hälfte der Säure durch Oxydation des Waſſerſtoffs zerſetzt wird, das ausgeſchiedene Jod aber in der andern Hälfte der Säure aufgelöſt bleibt, die braune Verbindung darſtellend, welche auch mit dem Namen hydriodige Säure belegt worden iſt. Dieſelbe Verbindung entſteht, wenn man Jod in der concentrirten wäſſerigen Jodwaſſerſtoffſäure auflöſt. Nimmt die Menge des Jods, welches ſich an der Luft aus der Säure ausſcheidet, ſo zu, daß es nicht mehr aufgelöſt bleiben kann, ſo ſondert es ſich allmählig in ſchönen und großen Kryſtallen aus. Eine mit Jod geſättigte wäſſerige Jodwaſſerſtoffſäure ſcheidet beim Verdünnen mit Waſſer einen Theil Jod aus. Die Jodwaſſerſtoffſäure färbt Platinlöſung dunkelbraun, ebenſo auch Palladiumlöſung; beide Gemiſche überziehen ſich mit einem metalliſch glänzenden Häutchen (Platin oder Palladium).

Die reine Jodwaſſerſtoffſäure iſt daran zu erkennen, daß ſie beim Erhitzen mit Braunſtein violetten Joddampf entwickelt, beim Vermiſchen mit Chlorwaſſer Jod fallen läßt und, mit einem Alkali geſättigt (als Jodalkalimetall), mit Queckſilberoxydſalzen einen ſcharlachrothen Niederſchlag bildet. Die Jodwaſſerſtoffſäure hat keine mediziniſche Anwendung; mehrere Jodmetalle, die durch Sättigung derſelben mit den entſprechenden Oxyden entſtehen, werden aber als Medicamente angewendet.

Kali hydrojodicum. Jodetum Kalii. Jodwaſſerſtoffſaures Kali. Jodkalium.

Jod und Kalium vereinigen ſich überaus leicht unter Feuererſcheinung mit einander zu einer vollkommen neutralen Verbindung, dem Jodkalium, das man auch durch Sättigung der wäſſerigen Jodwaſſerſtoffſäure mit kohlenſ. Kali, Verdunſten der Lauge zum Kryſtalliſiren oder bis zur Trockne, ſo wie durch Behandlung des Jods mit Ätzkalilauge darſtellen kann. Letzterer Weg eignet ſich am beſten zur Darſtellung dieſes Präparats zum pharmaceutiſchen Gebrauch. Nach demſelben wird in die mit einer gleichen Menge deſt. Waſſers verdünnte und in einer Porcellanſchale gelinde erwärmte Ätzkaliflüſſigkeit (Liquor kali caustic.), welche völlig kohlenſäurefrei ſeyn muß, unter fleißigem Umrühren ſo lange zerriebenes Jod eingetragen, als dieſes aufgelöſt und entfärbt wird, und bis zuletzt die Farbe nicht mehr verſchwindet, ſondern die Flüſſigkeit hellbraunroth erſcheint und nicht mehr alkaliſch reagirt. Die Flüſſigkeit, welche neben Jodkalium und einem kleinen Überſchuß an Jod auch jodſaures Kali enthält (welches letztere ſich gröſstentheils als ein weißes ſandartiges Pulver ausgeſchieden hat), wird bis zur Trockne verdunſtet und in einer Retorte oder einem Glaskolben ¼ Stunde hindurch geglüht, damit das jodſaure Kali, welches in dieſer Temperatur ſowohl den Sauerſtoff der Säure, als den des Kali fallen läßt, ebenfalls in Jodkalium verwandelt werde. Die geglühte Salzmaſſe wird nach dem Erkalten in deſtill. Waſſer aufgelöſt, und die filtrirte Auflöſung durch langſames Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert. Sollte ſie alkaliſch reagiren, ſo muß ſie durch Zuſatz von Jodwaſſerſtoffſäure neutral gemacht und dann erſt zur Kryſtalliſation befördert werden. Die Kryſtalle des Jodkaliums ſind auf Druckpapier zu trocknen und in einem gut verſchloſſenen Glaſe aufzubewahren.

Wenn Jod mit Kali in Berührung kommt, ſo erfolgt die Auflöſung des erſtern dadurch, daß ein Theil Kali, ſeinen Sauerſtoff an einen Theil Jod abtretend, dieſen in Jodſäure verwandelt, ſich nun zu Kalium reduzirt, und als ſolches ſich mit dem übrigen Jod zu Jodkalium verbindet, während das unzerſetzt gebliebene Kali ſich mit der neugebildeten Jodſäure zu jodſaurem Kali vereinigt. Es erfolgt hier daſſelbe, wie bei der Einwirkung des Chlors auf das Kali, wo ebenfalls Chlorkalium und chlorſaures Kali gebildet werden. 6 Atome Kali und 6 At. Jod bilden mit einander 5 At. Jodkalium und 1 At. jodſaures Kali. Letzteres verurſacht aber bei dem Schmelzen der Salzmaſſe durch das ſich entbindende Sauerſtoffgas ein Spritzen, und man muß nach und nach das ganze Schmelzgefäß bis zum Glühen erhitzen, damit auch die aufgeſpritzten Theile der Salzmaſſe in Fluß kommen. (Am beſten eignet ſich nach Döbereiner zum Schmelzen dieſes Salzes ein Glaskolben, der, in einem Drathkorbe ruhend, dem freien Feuer, welches anfangs nur ſchwach ſeyn darf, ausgeſetzt und ſo geſtellt wird, daß der Hals deſſelben nicht aufrecht, ſondern unter einen Winkel von 45° geneigt iſt, bei welcher Stellung nichts herausſpritzen oder verloren gehen kann). Eine ſchwache braun-

rothe Glühhitze iſt zu dieſer Umwandlung des jodſauren Kalis in Jodkalium vollkommen hinreichend, bei hellrother Glühung tritt eine Verflüchtigung des Jodkaliums ein. Zweckmäßiger iſt es daher, die Auflöſung bis zum Kryſtalliſationspunkt abzudampfen, bis das jodſaure Kali zuerſt in Kryſtallen anſchießt, die man abſcheidet, worauf man die das Jodkalium enthaltende Flüſſigkeit zur Trockne verdampft, die erhaltene Salzmaſſe glüht, um das möglicherweiſe darin noch eingemengte jodſaure Kali zu zerſtören, dann das zuerſt erhaltene jodſaure Kali mit demjenigen Antheil, der ſich gleich anfangs ausgeſchieden hatte, auf gleiche Weiſe in Jodkalium verwandelt, dann alles in deſt. Waſſer auflöſt und zur Kryſtalliſation befördert. — Eine andere ebenfalls zweckmäßige Methode zur Bereitung des Jodkaliums hat Baup empfohlen: Man reibt in einer geräumigen Porcellanſchale 2 Th. Jod mit 1 Th. Eiſenfeile und 6—8 Th. Waſſer zuſammen, wo eine Auflöſung von Eiſenjodür entſteht, die, wenn ſie ganz farblos oder nur ſchwach gefärbt erſcheint, filtrirt, mit 12—16 Th. Waſſer verdünnt und mit einer Auflöſung von kohlenſ. Kali verſetzt wird, ſo lange als dadurch kohlenſ. Eiſenoxydul niederfällt. Die Flüſſigkeit, jetzt Jodkalium enthaltend, wird filtrirt und durch Verdunſten zur Kryſtalliſation befördert. Bei der Verdampfung der Auflöſung des Jodkaliums iſt darauf zu ſehen, daß der Rand des Gefäßes nicht mehr erwärmt ſey, als der Boden, weil das Salz leicht über den Rand des Gefäßes effloreſcirt, und dann Verluſt entſteht, daher das Abdampfen im Sandbade vorzunehmen iſt. Beim Aufeinanderwirken des Jods und Eiſens erfolgt eine ſtarke Erhitzung, die bei bedeutenden Mengen mit Aufwallen begleitet iſt, wobei die Flüſſigkeit während dieſer Reaktion eine dunkelrothbraune Farbe annimmt, welche ſich völlig verliert, ſo bald ſich alles Jod mit dem Eiſen zu Eiſenjodür verbunden hat. Kommt nun mit dieſem das kohlenſ. Kali in Berührung, ſo verbindet ſich das erſtere mit dem Kalium des letztern zu Jodkalium; der Sauerſtoff und die Kohlenſäure, welche mit dem Kalium verbunden waren, gehen an das Eiſen über und verwandeln dieſes in kohlenſaures Eiſenoxydul, welches ſich ausſcheidet. Winkler (B. Rep. XXXII. S. 97) empfiehlt dieſe Methode als die vorzüglichſte. Nach ihm werden 8 Th. Jod mit der gleichen Gewichtsmenge reiner Eiſenfeile und der 8fachen Gewichtsmenge Waſſer behandelt, das aus der erhaltenen Auflöſung mittelſt Kali gefällte kohlenſ. Eiſenoxyd mit warmen deſtill. W. ausgewaſchen, und die das Jodkalium enthaltende Flüſſigkeit zur Trockne verdunſtet. Das ſo erhaltene mit kohlenſ. Kali gemengte Jodkalium wird nun mit Alkohol von 80—82 PC. erſchöpft, der Alkohol durch Deſtillation von dem Salz geſchieden, und letzteres zur Trockne verdunſtet. Es iſt noch mit aus dem Alkohol aufgenommenen organiſchen (?) Subſtanzen verunreinigt, die durch Glühen des Salzes in einem heſſiſchen Tiegel zerſtört werden können. Aus dem geglühten Salz wird dann durch Auflöſen in deſt. W. und Verdunſten zum Kryſtalliſationspunkt das Jodkalium in blendend weißen Kryſtallen erhalten. Döbereiner bemerkt aber, daß bei dieſer Reinigungsmethode des Jodkaliums mit Alkohol dieſer durch das Jodkalium zerſetzt, und letzteres mit Kohlenſtoff oder Dop-

peltkohlenwaſſerſtoff verunreinigt werde. Das geglühte Salz reagire alkaliſch und müſſe erſt wieder mit Jodwaſſerſtoffſ. geſättigt werden. Andere in Vorſchlag gebrachte Bereitungsmethoden des Jodkaliums ſind weniger zu empfehlen. Nach Taddei wird Jod in verdünntem Alkohol aufgelöſt, und die Auflöſung ſo lange mit einer Auflöſung des Schwefelkaliums in Alkohol verſetzt, als noch ein Niederſchlag von Schwefel entſteht; dann wird die Flüſſigkeit, welche eine Auflöſung von Jodkalium in Alkohol enthält, zur Trockne verdampft. Das gewonnene Jodkalium iſt aber mit Jodkohlenſtoff, Jodſchwefel und Stinkharz, Produkten, die ſich durch Zerſetzung des Alkohols gebildet haben, verunreinigt. Herrmann (B. Rep. XLIX. S. 416) ſtellte dadurch Jodkalium dar, daß er Ätzkalk mit Waſſer zu einem dickflüſſigen Brei brachte und, nachdem die Hitze etwas nachgelaſſen hatte, demſelben in einer Porcellanſchale ſo lange reines Jod unter beſtändigem Umrühren zuſetzte, bis die weiße Maſſe eine leichte Färbung zeigte. Sie wurde hierauf mit Waſſer verdünnt, filtrirt, der Rückſtand wiederholt ausgewaſchen, und hierauf ſämmtliche waſſerhelle Flüſſigkeit, welche Jodcalcium aufgelöſt enthielt, ſo lange mit kohlenſ. Kalilöſung verſetzt, als noch kohlenſ. Kalkerde niederfiel. Das entſtandene Jodkalium wurde durch Kryſtalliſation geſchieden.

Das Jodkalium bildet rechtwinklige, 4ſeitige Säulen oder durchſichtige Würfel, welche kein Kryſtallwaſſer enthalten, im reinen Zuſtande geruchlos und luftbeſtändig ſind, einen ſcharf ſalzigen dem Kochſalz ähnlichen Geſchmack haben und ſich leicht in ($\frac{2}{3}$) Waſſer, auch in Alkohol, auflöſen. Im geſchmolzenen Zuſtande bildet es nach dem Erſtarren eine weiße, kryſtalliniſche, perlmutterglänzende Maſſe. Wird es in einem Silbertiegel abgedampft und darin zum Schmelzen erhitzt, ſo entſteht Jodſilber, und der Tiegel wird angegriffen. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur von Chlor unter Abſcheidung von Jod, und bei erhöhter Temperatur auch von gewäſſerter Schwefelſäure und Salpeterſäure unter Entwicklung von Joddampf und ſchwefliger oder ſalpetriger Säure zerſetzt. Concentrirte Schwefelſäure verwandelt das Jodkalium in eine dunkelbraune, flüchtige Flüſſigkeit. Die Auflöſung des Jodkaliums gibt mit Silberſalpeterlöſung einen gelblichweißen, in Ammoniak unlöslichen Niederſchlag von Jodſilber, mit den Bleiſalzen einen orangegelben von Jodblei, mit Queckſilberoxydulſalzen einen grünlichgelben von Queckſilberjodür und mit Queckſilberoxydſalzen, ſo wie mit Sublimatlöſung, einen ſcharlachrothen Niederſchlag von Queckſilberjodid. Die Kupferoxydſalze werden dadurch hellgrau gefällt, da aber ein Theil Jod frei wird, ſo nimmt die über dem Jodkupfer ſtehende Flüſſigkeit eine gelblichbraune Farbe an. Mit der arſenigen Säure verbindet es ſich zu einer weißen, ſalzartigen Subſtanz, die ſich als Niederſchlag abſcheidet, wenn man eine Auflöſung des Jodkaliums in wäſſerige arſenige Säure gießt. Wird Jodkalium mit Schweinefett zu einer Salbe verbunden, ſo geht die Farbe des Gemengs ſogleich oder nach kurzer Zeit in Gelb über, wenn ſich in dem Fett durch Oxydation Fettſäuren gebildet haben, während die weiße Farbe bei friſch ausgelaſſenem Fett lange unverändert bleibt. Die in dem oxydirten Fett enthaltenen Säuren zerſetzen

einen Theil des Jodkaliums, ſcheiden Jod aus, das nun dem Fett eine gelbe Farbe ertheilt. Durch Zuſatz von etwas kohlenſaurer Kalilöſung kann die weiße Farbe wieder hergeſtellt werden oder was zweckmäßiger iſt, man wendet von den Fettſäuren vorher gereinigtes Fett an (ſ. Axung. porc.) Das im Handel vorkommende Jodkalium iſt ſtets mit Chlorkalium und kohlenſ. Kali verunreinigt, beſitzt deshalb eine mehr oder weniger ſtarke alkaliſche Reaction, iſt feucht und auch öfters noch abſichtlich mit Chlornatrium, ſchwefelſaurem Kali ꝛc. verſetzt. Die meiſten dieſer Verunreinigungen bleiben bei ſeiner Auflöſung in abſolutem oder wenigſtens 90 PC. haltigem Alkohol ungelöſt zurück. Chlorkalium und Chlornatrium laſſen ſich entdecken, wenn man das Salz mit Vitriolöl und Braunſtein in einer kleinen Retorte erhitzt, in deren Hals eine, an beiden Enden offene, gläſerne Röhre eingekittet worden iſt. Entwickeln ſich mit den violetten Joddämpfen, die ſich in der Röhre als feſtes Jod abſetzen, auch zugleich gelbe Dämpfe von Chlorgas und erzeugt ſich Chlorjod als eine gelbe oder rothe Maſſe, ſo iſt eine der genannten Verbindungen vorhanden geweſen. Wird eine Auflöſung von 100 Gran Jodkalium ſo lange mit einer Auflöſung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Th. Eiſenvitriol verſetzt, bis keine Trübung und Niederſchlag mehr entſteht, ſo muß das gehörig ausgeſüßte und getrocknete Jodkupfer 100—115 Gran wiegen, (ſ. oben bei der Darſtellung des Jods.) Die etwa vorhanden geweſenen Chlorverbindungen ſind in der über dem Niederſchlag befindlichen Flüſſigkeit enthalten und werden an dem weißen käſigen Niederſchlag erkannt, den Silberauflöſung darin erzeugt. Zerſetzt man Jodkalium mit Silberauflöſung und digerirt den Niederſchlag mit Ätzammoniak, ſo darf dieſes nichts davon auflöſen, mitgefälltes Chlorſilber wird aber davon aufgelöſt. 100 Theile des getrockneten Niederſchlags (Jodſilber) entſprechen 70,8 Jodkalium. Bringt Barytſalpeter in einer Auflöſung des Jodkaliums in Waſſer einen weißen Niederſchlag hervor, ſo iſt es mit einem ſchwefelſauren Salz verunreinigt. Ein Verfahren, die fremden Salze zu entdecken, die dem Jodkalium beigemengt ſeyn können, iſt von Moroſeau (Journ. d. Ph. XVIII. 302 und Berz. Jahresb. 13. S. 126) angegeben worden und ſcheint alle Aufmerkſamkeit zu verdienen. Es gründet ſich auf den Umſtand, daß, wenn die Auflöſung von 1 Atomgewicht Jodkalium mit der Auflöſung von 1 Atomgewicht Queckſilberchlorid (Sublimat) vermiſcht wird, kein Niederſchlag entſteht, weil ſich in der Auflöſung 2 Atome Chlorkalium und 1 Atom eines Doppelſalzes, welches aus 2 At. Jodkalium und 1 At. Queckſilberjodid beſteht, gebildet haben. Setzt man mehr Queckſilberchlorid hinzu, ſo fällt Queckſilberjodid mit rother Farbe nieder, und ein neues Atomgewicht Queckſilberchlorid fällt das Jod vollſtändig aus. Löſt man daher 0,421 Grammen Queckſilberchlorid in einem beſtimmten Volumen Waſſer, z. B. 1 Litre, und 1 Gramme des zu prüfenden Salzes ebenfalls in 1 Litre Waſſer auf, ſo iſt das Verhältniß ſo gewählt, daß beide Volumina von beiden einander ohne Fällung zerſetzen; enthielt aber das Jodkalium ein anderes Salz, ſo wird in demſelben Verhältniß weniger von der Queckſilberlöſung gebraucht. Man nimmt z. B.

mit einer graduirten Pipette 50 C. Centimeter vom Jodſalz und ebenfalls 50 C. Centimeter von der Queckſilberlöſung und läßt letztere tropfenweiſe in erſtere fallen, ſo lange als ſich der anfänglich gebildete Niederſchlag wieder auflöſt, und hört auf, wenn die Flüſſigkeit nach dem Umſchütteln röthlich unklar iſt. War das Salz rein, ſo iſt die ganze Menge verbraucht, war es unrein, ſo bleibt ein ſo großer Theil vom Volumen der Flüſſigkeit übrig, als die Menge der fremden Einmengung vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Das Jodkalium verbindet ſich noch mit mehr Jod, wenn es, in Waſſer aufgelöſt, damit digerirt wird; es entſteht dann doppelt Jodkalium, welches man zum Arzneigebrauch aus 6 Theilen Jod und 8 Th. Jodkalium zuſammenſetzen kann.

Jodnatrium kann auf gleiche Weiſe, wie das Jodkalium, dargeſtellt werden. Jodammonium erhält man durch Sättigung der Jodwaſſerſtoffſäure mit Ätzammoniakflüſſigkeit, oder auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft durch Sublimation eines Gemenges aus 3 Th. Jodkalium mit 1 Theil Salmiak. Es kryſtalliſirt in Würfeln, die an der Luft feucht werden, löſt ſich leicht in Waſſer und verhält ſich gegen Chlor, Jod ꝛc., wie das Jodkalium.

Jodcalcium wird als antiſcrophulöſes Arzneimittel hie und da angewendet. Man ſtellt es entweder auf die vor angegebene Weiſe oder durch Sättigung der Jodwaſſerſtoffſäure mit Kalkerde dar, oder durch Zerſetzung des Eiſenjodürs mit kohlenſaurer Kalkerde. Das Jodcalcium iſt eine weiße, leicht ſchmelzbare, in Waſſer leicht lösliche, beim Zutritt der Luft in der Hitze ſich zerſetzende Maſſe, welche an der Luft zerfließt und in mehreren Eigenſchaften mit dem Chlorcalcium übereinkommt. Von den übrigen Jodverbindungen werden noch folgende als Arzneimittel angewendet.

Jodarſenik. Bei der Deſtillation von 3 Th. Jod und 1 Th. Arſen erhält man es in Form einer orangerothen kryſtalliniſchen Maſſe. Es wird äußerlich angewendet und kann ſchon ohne Hülfe der Wärme durch Zuſammenſchmelzen von 100 Jod und 16 Arſen erhalten werden; es enthält aber dann überſchüſſiges Jod. Nach Pliſſon iſt das richtige Verhältniß auf 100 Jod, 50 Arſen. Das Jodarſen beſitzt eine ziegelrothe Farbe, einen kryſtalliniſchen Bruch und zerfällt im Waſſer zum Theil in Jodwaſſerſtoffſäure und arſenige Säure, welche letztere bei dem unzerlegten Jodeiſen liegen bleibt. Eine Verbindung von Jodarſen mit arſeniger Säure, die ſich in weißen kryſtalliniſchen Blättchen darſtellt, erhält man durch Kochen eines Gemenges von 30 Theilen Arſen und 100 Th. Jod mit Waſſer bis zur völligen Entfärbung und durch Verdunſten der Flüſſigkeit bis zur Trockne.

Jodblei. Jod und Blei vereinigen ſich leicht miteinander, auch fällt Jodblei als ein pomeranzengelbes Pulver nieder beim Vermiſchen von Blei-

ſalzen mit Jodkalium in wäſſeriger Geſtalt. Fällt man eine ſehr verdünnte und mit ganz wenig Eſſigſäure verſetzte Auflöſung von Jodkalium (z. B. 1 Salz auf 100 Waſſer) mit Bleizuckerlöſung, ſo wird das Jodblei in kleinen goldgelben Nadeln kryſtalliſirt erhalten. Man darf aber nur ganz wenig Säure zuſetzen, weil die Säure das Jodblei aufzulöſen vermag. Der Zuſatz von Eſſigſäure gewährt den Vortheil, daß dadurch ein Theil Jod in Freiheit geſetzt wird und eine gefärbte Löſung von jodhaltigem Jodkalium entſteht. Auch ohne Zuſatz von freier Säure kann man kryſtalliſirtes Jodblei erhalten, wenn man ſtatt derſelben gleich freies Jod zuſetzt. Setzt man einer Auflöſung von Jodkalium in 10 Th. Waſſer ſo viel freies Jod zu, daß die Auflöſung ſchwach gelbbraun erſcheint, verdünnt ſie hierauf mit 50 Th. Waſſer und gießt nach und nach eine gleichfalls verdünnte Auflöſung von Bleizucker hinzu, in nicht zu kleinen Antheilen und unter Umrühren, ſo ſcheidet ſich das Jodblei als ein ſehr ſchön blättrig kryſtalliſirter Niederſchlag ab. — Das kryſtalliſirte, ſo wie das pulverige Jodblei iſt in geringer Menge in heißem Waſſer löslich, desgleichen auch, aber ebenfalls nur in geringer Menge in Alkohol, dagegen aber wird es in gröſſerer Menge in verdünnter Kalilauge und in verdünnter Eſſigſäure aufgelöſt. In der Wärme nimmt es eine orangerothe Farbe an, erhält aber beim Erkalten ſeine gelbe Farbe wieder zurück; bei ſtärkerer Hitze ſchmilzt es zu einer rothen Maſſe wie Jodarſen und verdampft bei noch ſtärkerer Erhitzung. Man wendet das Jodblei innerlich und äußerlich an, zu letzterm Zweck wird 1 Theil Jodblei mit 7 Theilen Schweinefett zu einer Salbe gemiſcht. — Gießt man in die letzte Mutterlauge von Bereitung des Jodbleis, d. h. in eine Flüſſigkeit, die nur noch ſehr wenig Jodkalium enthält, einen Überſchuß eſſigſaures Blei, und läßt das Ganze über Nacht ſtehen, ſo findet man am andern Morgen einen Niederſchlag, der aus mehr oder minder großen, gelblichen, glänzende Punkte darbietenden, Platten beſteht.

Jodeiſen. Mit dem Eiſen verbindet ſich das Jod in 2 Verhältniſſen zu einfach Jodeiſen (Eiſenjodür) und zu anderthalb Jodeiſen (Eiſenjodid). Die Verwandtſchaft des Jods zum Eiſen iſt ſo ſtark, daß ihre Vereinigung leicht und unmittelbar unter ſehr ſtarker Wärmeentwicklung vor ſich geht. Eine Verbindung von gleichen Atomen Jod und Eiſen ſtellt das einfach Jodeiſen, Eiſenjodür, dar, welches als Arzneimittel und zur Bereitung des Jodkaliums gebraucht wird. Man gewinnt es auf die bei Darſtellung des Jodkaliums angegebene Weiſe, indem man 2 Theile Jod mit 1 Theil reiner Eiſenfeile und ohngefähr 10 Theilen deſtill. Waſſer zuſammenmiſcht; das dunkelbraune, anfangs ſich erhitzende Gemiſch durch öfteres Umrühren und gelindes Erwärmen ſchnell zu entfärben ſucht, filtrirt, und die blaßgrüne Flüſſigkeit bei gelinder Wärme zur Kryſtalliſation verdampft. Es erſcheint in tafelförmigen grünen Kryſtallen von herbem, metalliſchem Geſchmack, welche in Waſſer leicht löslich ſind und eine blaßgrüne Flüſſigkeit liefern, die an der Luft ſchnell Sauerſtoff anzieht, ſich braun färbt und Eiſenoxyd abſetzt, indem das Eiſenjodür in Eiſenjodid übergeht. Um dieſen ſchnellen Übergang

des Eiſenjodürs in Jodid zu verhindern, ſoll man nach du Menil (Archiv d. Ph. VII. S. 56) die durch Zuſammenreiben von 2 Th. Jod mit 1 Th. Eiſen und 3 Th. Waſſer, Warmhalten während einiger Zeit, Verdünnen und Filtriren, (was nicht ſchnell genug geſchehen kann), erhaltene grüne Flüſſigkeit in einer eiſernen Schale über Alkoholfeuer bis zum Erſcheinen einer Salzhaut abdampfen und bis ein Tropfen, auf eine eiſerne Platte gelaſſen, ſogleich erſtarrt; dann ſoll man ſogleich die Schale vom Feuer nehmen und die Maſſe mit einem eiſernen Piſtill während des Erkaltens pulveriſiren; dann aber ſchnell in ein Glas mit Glasſtöpſel bringen. In der Wärme ſchmilzt das Eiſenjodür zu einer braunen Maſſe, welche ſich bei höherer Temperatur verflüchtigt.

Eiſenjodid entſteht, wenn die Auflöſung des Eiſenjodürs mit Jod digerirt wird, wo ſie noch halb ſo viel Jod aufnimmt, als ſie bereits enthält und eine gelbrothe Flüſſigkeit darſtellt.

Jodqueckſilber. Das Queckſilber verbindet ſich leicht mit Jod; es bildet damit 2 Verbindungsſtufen. Das einfach Jodqueckſilber, Queckſilberjodür wird erhalten, wenn man 200 Th. Queckſilber mit 125 Theilen Jod etwas befeuchtet, anhaltend zuſammenreibt, oder eine ſalpeterſaure Queckſilberoxydulauflöſung mit einer verdünnten Auflöſung von Jodkalium präcipitirt, den Präcipitat mit Waſſer ausſüßt und trocknet. Iſt das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul nicht völlig oxydfrei, ſo erzeugt ſich eine der Menge des Oxyds proportionale Menge Jodid. Man braucht aber nur das Produkt unter Waſſer mit Jodkalium in Berührung zu bringen, um das Jodid augenblicklich in Jodür zu reduciren. Berthemot erinnert gegen die Bereitung des Queckſilberjodürs durch Fällung von ſalpeterſ. Queckſilberoxydul mittelſt Jodkalium, daß man, um das Queckſilberſalz aufgelöſt zu erhalten, freie Salpeterſäure zuſetzen müſſe, wodurch ſich bei der Fällung etwas Queckſilberjodid bilde, das mit dem Jodür niederfalle und ihm eine mehr oder minder gelbliche Farbe ertheile. Abgeſehen hievon müſſe man ſich auch ſehr hüten, einen Überſchuß von Jodkalium anzuwenden, weil ſich unter dem Einfluß des letztern das Queckſilberjodür zum Theil in ſehr fein zertheiltes Queckſilber, welches dem Jodür eine grünlichſchwarze Farbe ertheile, und Queckſilberjodid, welches mit dem Jodkalium ein auflösliches Doppelſalz gibt, zerſetzen würde. Er ſchlägt demgemäß vor, das Queckſilberjodür durch Zuſammenreiben von Jod und Queckſilber, wie man früher gethan, zu bereiten, jedoch zur Beſchleunigung der Operation, die ſonſt ſehr lange Zeit erfordert, etwas Alkohol (der löſend auf das Jod wirkt) beim Reiben zuzuſetzen und dabei folgendermaßen zu verfahren: Man wiegt gleiche Atomgewichte Jod und Queckſilber (100,000 Th. Jod, 160,404 Th. Queckſilber) ab, thut ſie in einen Mörſer mit recht flachem Boden und reibt dann; das Gemenge nimmt bald eine röthliche Farbe an, indem ſich zuerſt Queckſilberjodid bildet. Man ſetzt jetzt unter fortgeſetztem Reiben tropfenweis Alkohol von 33° B. oder wo möglich noch ſtärkern hinzu, wo dann das Gemiſch grün mit einem Stich ins Gelbliche wird. Der Alkohol verflüchtigt ſich hiebei faſt gänzlich und man

erhält ſehr ſchönes Queckſilberjodür. Auch durch Zuſammenreiben von 100,00 Queckſilber mit 224,68 Queckſilberjodid und ein wenig Alkohol kann man das Queckſilberjodür erhalten. Desgleichen läßt ſich Queckſilberjodür darſtellen, wenn man Calomel in Waſſer ſuspendirt und eine Löſung von Jodkalium hinzuſetzt; zieht man aber die über dem Niederſchlage ſtehende Flüſſigkeit klar ab, und ſetzt dann Calomel zu, ſo fällt gelbes Sesquijodid nieder; dasſelbe geſchieht, wenn man dieſe Flüſſigkeit zu ſalpeterſaurem Queckſilber in Überſchuß bringt. Nach Inglis (Pharm. Centr. Bl. 1836. S. 237) bildet ſich Queckſilberjodür ſchnell durch Schütteln von Jod mit metalliſchem Queckſilber und Zuſatz von etwas Waſſer. Das Queckſilberjodür iſt ein grünlichgelbes Pulver, welches beim Erwärmen vorübergehend roth und im Sonnenlichte dunkel olivenfarben wird. Es iſt in Waſſer und Alkohol unlöslich, löſt ſich aber in geringer Menge in Jodkalium und ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul, kommt beim Erhitzen in Fluß und ſublimirt ſich unzerſetzt; ſein ſpec. Gew. iſt 7,75. Wird das Queckſilberjodür am Sonnenlichte getrocknet, ſo färbt es ſich dunkelolivenfarbig, wobei ſich Jodwaſſerſtoffſäure entbindet. Wird es aber im Waſſerbade getrocknet, ſo verhält es ſich gegen das Licht indifferent.

Queckſilberjodid, doppelt Jodqueckſilber. Dieſes Salz kann gleich dem Jodür durch directes Zuſammenreiben von Queckſilber und Jod bereitet werden. Man wendet hiezu auf 100 Theile Jod 80,202 Th. Queckſilber an und verfährt übrigens, wie bei Bereitung des Jodürſalzes. Namentlich hat man Sorge zu tragen, den Alkohol nur tropfenweiſe zuzuſetzen und vor jedem neuen Zuſatze einige Augenblicke zu reiben, weil ein zu ſtarker Alkoholzuſatz die Reaction zu lebhaft macht und manchmal eine ſolche Hitzentwicklung hervorruft, daß das Gemeng ſchmilzt und Joddämpfe entbindet. Auf dem naſſen Wege wird das Queckſilberjodid dargeſtellt, wenn man die Auflöſung des Queckſilberſublimats oder die Auflöſung eines Queckſilberoxydſalzes mit einer Auflöſung von Jodkalium präcipitirt. Der ſcharlachrothe Präcipitat wird nach dem Abſetzen von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, gut mit heißem Waſſer ausgewaſchen und an einem dunklen Ort getrocknet. Das durchs Zuſammenreiben des Queckſilbers mit Jod gebildete Queckſilberjodid iſt jedoch nie von ſo ſchön rother ſammtartig glänzender Farbe, als das durch doppelte Zerſetzung erhaltene, was wahrſcheinlich von der feinern Zertheilung im letztern Fall abhängig iſt. Sublimirt man beide, ſo ſind ſie ſich dann ganz gleich. Das Queckſilberjodid iſt in Waſſer unauflöslich, auflöslich aber in Alkohol, Äther, in Säuren und in Ätzlauge, aus welchen Auflöſungen es ſich beim Erkalten kryſtalliniſch ausſcheidet. Man erhält dieſes Salz ausgezeichnet ſchön kryſtalliſirt, wenn man es zu einer kochenden Löſung von Jodzink ſo lange ſetzt, als dieſe noch etwas auflöſt und dann die Löſung unter den Recipienten der Luftpumpe bringt. Es erſcheint in ſchönen Würfeln, welche völlig zinkfrei ſind. In der Hitze ſchmilzt es zu einer gelben (nach Inglis blutrothen) Füſſigkeit, welche ſich verflüchtigt und zu gelben nadelförmigen Kryſtallen ſublimirt, welche erſt nach längerer Zeit

wieder roth werden; ſchüttelt man ſie aber oder kühlt ſie plötzlich ab, ſo erſcheint die rothe Farbe ſogleich wieder. Wenn man Queckſilberjodid mit einem Übermaße metalliſchen Queckſilbers in einer offenen Schale hinſtellt, ſo nimmt nach 3—4 Wochen die Oberfläche eine deutlich blaue Färbung an, ſo daß es ſcheint, als habe ſich ein blaues Jodqueckſilber gebildet. Bringt man zu einer Auflöſung von Queckſilbercyanid eine alkoholiſche Jodlöſung, ſo wird Queckſilberjodid gefällt. Die abfiltrirte Flüſſigkeit, welche Jodcyan enthält, kann nicht zum Kryſtalliſiren gebracht werden, ſie iſt äußerſt ſtechend und reizt die Augen außerordentlich. Das Queckſilberjodid bildet nach v. Bonsdorf mit electropoſitiven Jodmetallen jodqueckſilberſaure Jodmetalle, mit Ammoniak nach Caillot das kryſtalliſirbare, jodqueckſilberſaure Ammoniak und mit dem Queckſilberjodür nach Dumas das Queckſilberjodürjodid. Das queckſilberjodſ. Jodkalium (eine Verbindung von Queckſilberjodid mit Jodkalium) wird durch Auflöſen von Queckſilberjodid in Jodkaliumlöſung und langſames und behutſames Abdunſten der ſtrohgelben Löſung in ſchönen prismatiſchen oder nadelförmigen Kryſtallen von ſtrohgelber Farbe erhalten, die an der Luft ſehr ſchnell zerfließen, in Waſſer und Alkohol leicht löslich ſind, einen milden Geſchmack haben und im aufgelöſten Zuſtande als Arzneimittel empfohlen werden. Es iſt daſſelbe Salz, welches ſich bei der oben erwähnten Moroſeau'iſchen Prüfung des Jodkaliums bildet, wenn man Jodkalium mit Queckſilberchlorid verſetzt. Ein ähnliches Doppelſalz aus Eiſenjodür und Queckſilberjodid bildet ſich, wenn man das Queckſilberjodid in einer Eiſenjodürauflöſung bis zur Sättigung auflöſt. Es kryſtalliſirt in bräunlichgelben Nadeln. Wenn man nach Bottiger (Journ. f. prakt. Chemie 8. B. S. 481) Queckſilberjodid mit Ammoniakflüſſigkeit erhitzt, ſo verſchwindet die brennend rothe Farbe des Queckſilberſalzes in kurzer Zeit und daſſelbe verwandelt ſich in ein dunkelbraunes Pulver. Die über dem braunen Pulver ſtehende Ammoniakflüſſigkeit nimmt eine blaßgelbe Farbe an, ſetzt man ihr, nachdem ſie bei längerer Berührung von dem braunen Pulver nichts mehr aufgelöſt hat, noch im Überſchuß Jodqueckſilber zu, ſo wird auch dieſes in kurzer Zeit wiederum theilweiſe zerſetzt, es entſteht von neuem ein brauner Niederſchlag, die Ammoniakflüſſigkeit nimmt eine noch intenſivere gelbe Farbe an, und gleichzeitig ſcheidet ſich ein ſchneeweißer, flockiger Niederſchlag ab. Aus dem Jodqueckſilber entſtehen demnach zwei neue Körper 1.) der braune Niederſchlag, der nicht weiter von Ammoniak verändert wird, und 2.) der ſchneeweiße Körper, der, durch die Ammoniakflüſſigkeit aufgelöſt, nach dem Erkalten derſelben zum Theil flockig, zum Theil in Geſtalt kleiner Spieße ſich ausſcheidet. Das braune Pulver hält Bottiger für eine binäre Verbindung von Jod und Queckſilber in einem bis jetzt noch nicht bekannten Miſchungsverhältniſſe, und den weißen, aus der Ammoniakflüſſigkeit größtentheils kryſtalliniſch ſich ausſcheidenden, an der Luft und durch Waſſer ſich augenblicklich zerſetzenden Körper für eine Verbindung, die wohl größtentheils aus Jodammonium (?) beſteht. Wendet man bei obigem Verſuche ſtatt des Ammoniaks eine wäſſerige Salmiaklöſung an, ſo ſieht man dieſe beim Erhitzen ſich ebenfalls gelb fär-

ben, aber jenen vorhin erwähnten braunen Rückſtand nicht entſtehen, ſondern das Jodqueckſilber wird vollkommen aufgelöſt. Sobald aber die Salmiaklöſung erkaltet, ſcheidet ſich der größte Theil des im Überſchuß gelöſten Jodqueckſilbers in großen ſchönen, oft ½ Zoll langen Nadeln aus, während ein anderer Theil in Auflöſung bleibt. Zuſatz von Waſſer zu letzterer Löſung, bewirkt augenblicklich eine Zerſetzung der Flüſſigkeit, indem dieſe ſogleich eine ſchöne rothe Farbe annimmt. Iſt der Salmiak aber ſtatt in Waſſer in Alkohol aufgelöſt, ſo entſteht eine Verbindung, aus welcher gar kein Jodqueckſilber beim Erkalten ſich abſcheidet. Bringt man nehmlich Jodqueckſilber in eine unten zugeſchmolzene Glasröhre, überſchüttet daſſelbe mit 80 PC. Alkohol und fügt nach und nach unter fortwährendem Erwärmen der Röhre kleine Portionen Salmiak hinzu, ſo ſieht man das Queckſilberjodid nach Verlauf von einigen Secunden völlig verſchwinden. Verſchließt man ſodann die Glasröhre mit einem gut paſſenden Pfropfen, ſo ſcheidet ſich, wie lange man auch die Flüſſigkeit ſtehen laſſen mag, nicht das geringſte Jodqueckſilber aus. Setzt man jedoch nur eine Spur Waſſer hinzu, ſo tritt augenblicklich eine Zerſetzung ein und Jodqueckſilber mit prächtigrother Farbe wird ausgeſchieden. Läßt man die alkoholiſche Jodqueckſilber-Salmiaklöſung langſam in einer offenen Schale bei niedriger oder mittlerer Temperatur verdunſten, ſo ſetzen ſich nach und nach die ſchönſten dunkelroth gefärbten Kryſtalle, oft von ¼ Zoll Länge ab. Dieſe Kryſtalle ſind jedoch keinesweges eine Doppelverbindung von Jodqueckſilber und Salmiak, ſondern vollkommen reines kryſtalliſirtes Queckſilberjodid.

Hydriodnaphtha wird wie die leichte Salznaphtha bereitet, indem man 2 Volumen abſoluten Alkohol mit 1 Vol. liquider gefärbter (jodhaltiger) Jodwaſſerſtoffſ. von 1,700 ſp. G. im Waſſerbade deſtillirt. Die Jodwaſſerſtoffnaphtha iſt eine waſſerhelle Flüſſigkeit von 1,9206 ſp. Gew., die bei + 64 ſiedet und einen eigenthümlichen ſtarken Geruch beſitzt. Jodkohlenwaſſerſtoff entſteht, wenn man Jod mit ölbildendem Gas dem Sonnenlichte ausſetzt. Er erſcheint in ſeidenartigen Nadeln, riecht ſehr ſtark, Kopfſchmerzen erregend und zu Thränen reitzend, und iſt in Waſſer gar nicht, in Alkohol aber etwas löslich. Jodoform, entſtehend bei Einwirkung einer alkoholiſchen Jodlöſung auf eine dergleichen Kalilöſung, iſt in ſeiner Zuſammenſetzung dem Chloroform (ſ. Salznaphtha) analog. Jod-Aldehyden, beſtehend aus einem eigenthümlichen Radikal, dem Aldehyden (ſ. Hydrogenium), und Jod, bildet ſich bei Einwirkung einer concentrirten alkoholiſchen Ätzkalilöſung auf Jodkohlenwaſſerſtoff und erſcheint als ein knoblauchartig riechendes Gas, das ſich nur zum Theil zu einer tropfbaren Flüſſigkeit verdichten läßt.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Druckfehler-Verzeichniß.

Seite 19 Zeile 20 von oben ſtatt Vitriol lies Vitriolöl.
„ 28 „ 3 „ unten ſtatt eigenthümlichen lies eigentlichen.
„ 35 „ 3 „ unten ſtatt Vitriol lies Vitriolöl.
„ 36 „ 20 „ oben ſtatt ſind lies iſt.
„ 42 „ 9 „ unten ſtatt Raum lies Natrum.
„ 44 „ 24 „ oben iſt nach 100 Theilen „aus“ einzuſchalten.
„ 45 „ 11 „ unten ſtatt Deutoliths lies Datoliths.
„ 49 „ 20 „ oben ſtatt ſchwefelſaures lies ſalzſaures.
„ 56 „ 4 „ unten ſtatt oder lies und.
„ 64 „ 1 „ unten ſtatt Queckſilberoxyds lies Silberoxyds.
„ 91 „ 14 „ oben ſtatt der lies den.
„ 104 „ 9 „ oben ſtatt Kalkerde lies Talkerde.
„ 104 „ 23 „ oben ſtatt Kalkerde lies Talkerde.
„ 137 „ 20 „ oben iſt „mit Chlor“ auszuſtreichen.
„ 145 „ 5 „ oben iſt nach ſie „eine“ einzuſchalten.
„ 174 „ 8 „ unten iſt nach Ammoniak ein Komma zu ſetzen und nach Vitriolöl das Komma auszuſtreichen.
„ 181 „ 9 „ von oben iſt das Komma nach erhitzt zu ſetzen.
„ 185 „ 13 „ unten ſtatt Phosphor lies Kohlenſtoff.
„ 191 „ 8 „ oben iſt „ganz“ zu ſtreichen.
„ 231 „ 7 „ oben ſtatt Alaun lies Alaunmehl.
„ 260 „ 20—22 von oben ſtatt wobei ſich jedoch ꝛc. lies ſo bildet ſich, weil die überſchüſſige Säure des Weinſteins zum Theil ſich wieder mit der ausgeſchiedenen Baſis verbindet, von neuem ein etwas neutrales weinſteinſaures Kali.
„ 263 „ 15 von unten ſtatt Kalk lies weinſteinſauren Kalk.
„ 301 „ 4 „ unten ſtatt zerlegt lies gelegt.
„ 302 „ 22 „ oben ſtatt Flüſſigkeit lies Flüchtigkeit.
„ 320 „ 12 „ unten ſtatt Waſſerſtoff lies Waſſer.
„ 350 „ 19 „ unten ſtatt Antimonoxyd lies Antimon.
„ 360 „ 13 „ oben iſt nach enthielt, mit 2—3 Theilen metalliſchem Antimon zuſammengeſchmolzen, einzurücken.
„ 368 „ 20 „ oben ſtatt Schwefelnatrium lies Schwefelkalium.
„ 376 „ 21 „ oben ſtatt feſt lies flüſſig.
„ 397 „ 18 „ unten ſtatt keine lies kleine.
„ 401 „ 24 „ oben ſtatt Waſſer lies Meſſer.
„ 406 „ 3 „ unten ſtatt ſind die Arſenikmetalle lies iſt das Arſenikmetall.
„ 425 „ 17 „ unten iſt „die Röhre in“ auszuſtreichen.
„ 425 „ 16 „ unten iſt nach geſtrichen iſt „in die Röhre“ einzurücken.
„ 589 „ 9 „ oben ſtatt dicke lies dicker.

Seite 597 598 599 muß der Columnentitel ſtatt ſalzſaures Zinnoxyd ꝛc. Chlorkalk heißen.
„ 600 muß der Columnentitel chlorigſaure Salze und bei Seite 601 und 602 unterchlorigſaure Salze heißen.
„ 600 Zeile 16 von oben iſt nach endlich 4.) einzurücken.
„ 631 „ 6 „ unten ſtatt Serpentin lies Terpentin.
„ 681 „ 3 „ unten ſtatt Mucus lies Mucus.
„ 683 „ 22 „ unten ſtatt ihr lies ihm.
„ 704 „ 5 „ oben iſt nach an, „wird“ einzurücken.
„ 783 „ 15 „ unten ſtatt der lies dem.
„ 787 ſtatt pag. 778 lies 787.
„ 787 Zeile 19 von oben ſtatt Eiſenoxydulhydrat lies Eiſenoxydhydrat.
„ 846 „ 10 „ unten ſtatt von lies an.

Bayerische Staatsbibliothek München

Obermeier
8300 Rottenburg/L.

Bachmann, Wilhelm Ludwig

Handwörterbuch der praktischen Apothekerkunst

Bd.: 1

Nürnberg 1837

M.med. 61 m-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10285456-2